

UNIVERSIDADE FEDERAL DE SANTA CATARINA - UFSC
CENTRO DE CIÊNCIAS AGRÁRIAS
DEPARTAMENTO DE CIÊNCIA E TECNOLOGIA DE ALIMENTOS

EFEITO DA ADIÇÃO DE ABSORVEDOR DE UV SOBRE A
QUALIDADE DE ÓLEO DE SOJA EMBALADO EM
POLIETILENO TEREFTALATO (PET)

MÁRCIA AURELINA DE OLIVEIRA ALVES

Florianópolis, 12 de março de 2004



UNIVERSIDADE FEDERAL DE SANTA CATARINA - UFSC
CENTRO DE CIÊNCIAS AGRÁRIAS
DEPARTAMENTO DE CIÊNCIA E TECNOLOGIA DE ALIMENTOS

**EFEITO DA ADIÇÃO DE ABSORVEDOR DE UV SOBRE A
QUALIDADE DE ÓLEO DE SOJA EMBALADO EM
POLIETILENO TEREFTALATO (PET)**

Dissertação apresentada ao Curso de Pós-Graduação em Ciência dos Alimentos, Departamento de Ciência e Tecnologia de Alimentos do Centro de Ciências Agrárias da Universidade Federal de Santa Catarina, como requisito para a obtenção do título de Mestre em Ciência dos Alimentos.

Márcia Aurelina de Oliveira Alves

Orientadora: Prof^a. Dr^a. Jane Mara Block

Florianópolis – SC

Março de 2004

**EFEITO DA ADIÇÃO DE ABSORVEDOR DE UV SOBRE A
QUALIDADE DE ÓLEO DE SOJA EMBALADO EM
POLIETILENO TEREFTALATO (PET)**

POR

MÁRCIA AURELINA DE OLIVEIRA ALVES

Dissertação aprovada como requisito para obtenção do título de Mestre em Ciência dos Alimentos, pela comissão formada por:

Presidente: _____

Dr^a. Jane Mara Block

Membro : _____

Dr. Daniel Barrera -Arelano

Membro : _____

Dr^a. Evanilda Teixeira

Membro : _____

Dr^a. Roseane Fett

Coordenador : _____

Dr. Ernani Sebastião Sant'Anna

Florianópolis – SC

Março de 2004

**A Elton pelo
amor que me dedica.**

AGRADECIMENTOS

Meu agradecimento muito especial ao meu esposo e companheiro Elton, que mesmo distante sempre foi minha base de sustentação, orientação, amizade, estímulo e incentivo nas horas de alegrias, agonias e saudades, essenciais para a realização deste trabalho.

A toda minha família e amigos, de quem recebi muito apoio para vencer toda a distância, principalmente, minha mãe, e minhas irmãs Edna e Erlani.

A minha equipe de julgadores e amigos: Eliane, Eunice, Conceição, João, Léa, Luana, Micheline, Mariela e Murilo que sem a paciência, amizade e dedicação não teríamos conseguido o êxito tão almejado.

A Sabrina e Eloysa que me auxiliaram e tornaram-se minhas amigas.

A Professora Jane Mara Block, pelo apoio, orientação, estímulo, amizade e crescimento muito valiosos na minha trajetória acadêmica.

A Elza, Evanilda e Renata pela amizade e apoio muito valiosos na análise sensorial.

Ao Prof. Paulo Ogliari pela atenção, amizade e orientação na análise estatística dos dados.

Ao Sérgio, pela amizade e apoio em todos os momentos. E a todas as pessoas, amigos e funcionários do Departamento de Ciência e Tecnologia de Alimentos que de forma direta ou indireta contribuíram para a realização deste trabalho o meu muito obrigado.

A ADM do Brasil, Unidade Campo Grande-MS, representada pela Carmen, pela matéria-prima e apoio recebido durante todo o período do trabalho.

A Petropar Embalagens S/A pelas embalagens de PET cedidas.

Ao CNPq pela bolsa concedida.

ÍNDICE GERAL

RESUMO.....	i
ABSTRACT.....	ii
1 Introdução e Justificativa.....	1
2 Capítulo 1 - Revisão Bibliográfica.....	4
2.1 Óleo de soja	5
2.2 Deterioração De Óleos.....	7
2.2.1 Autoxidação	8
2.2.2 Fotoxidação	10
2.3 Decomposição de hidroperóxidos.....	12
2.4 Fatores que Afetam na Estabilidade de Óleos e Gorduras	14
2.4.1 Fatores Intrínsecos	14
Grau de insaturação	14
Metais	15
Clorofila	16
Oxigênio	16
Antioxidantes	16
2.4.2 Fatores Extrínsecos	17
Luz	17
Temperatura	17
Umidade.....	17
2.5 Processamento do óleo de soja.....	17
Degomagem	18
Neutralização	18
Clarificação	19
Desodorização	19
2.6 Embalagem PET.....	19
2.7 Aditivos em polímeros	25
2.7.1 Estabilizantes em polímeros	26
2.7.2 Estabilizantes contra a Radiação Ultravioleta (UV)	26
2.7.2.1 Absorvedores De Ultravioleta (UV)	28

2.8 Avaliação da Estabilidade de Óleos e Gorduras.....	31
2.8.1 Métodos para Avaliar Estado Oxidativo	32
2.8.1.1 Índice de Peróxido (IP)	32
2.8.1.2 Índice de Acidez	33
2.8.1.3 Determinação de dienos e trienos conjugados por espectrofotometria	33
2.8.2 Métodos para Avaliar Estabilidade	35
2.8.2.1 Índice de Estabilidade de óleos (Oil Stability Index – OSI).....	35
2.8.3 Análise Sensorial.....	35
2.9 Referências Bibliográficas	37

3 Capítulo 2 - Resultados – Artigo 1. Estabilidade Oxidativa de Óleo de soja embalado em garrafas de Polietileno Tereftalato (PET) com diferentes concentrações de Absorvedor de Ultravioleta Tinuvin 234.....	45
---	-----------

4 Anexo

4.1 Artigo em espanhol: Estabilidad Oxidativa Del Aceite De Soya Envasado En Botellas De Polietileno Tereftalato (PET) Con Diferentes Concentraciones De Absorbente De Ultravioleta Tinuvin 234.....	65
---	-----------

ALVES, M. A. de O. Efeito da adição de absorvedor de UV sobre a qualidade de óleo de soja embalado em polietileno tereftalato (PET). 2004. 91 f. Dissertação (Mestrado em Ciência dos Alimentos), Programa de Pós-graduação em Ciência dos Alimentos, Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis-SC.

RESUMO

A fotoxidação tem efeito significativo na qualidade dos óleos vegetais. Esse tipo de oxidação depende da característica do produto em relação a insaturações, barreira contra o oxigênio, e principalmente da transmissão de luz pela embalagem. No Brasil, cerca de 40 % dos óleos vegetais são embalados em polietileno tereftalato (PET) tornando-os mais expostos à luz e comprometendo sua estabilidade. Para reduzir a fotoxidação, tem sido utilizado absorvedor de ultravioleta como o Tinuvin 234 (2-(2-hidroxi-3,5 di (metil benzil)) fenil benzotriazol). No presente trabalho foi verificado a estabilidade oxidativa do óleo de soja embalado em PET contendo 0; 0.12 % e 0.22 % de absorvedor de UV (Tinuvin 234). O óleo mantido a temperatura ambiente (25 °C) sob luz fluorescente (634 lux), foi monitorado após 30 dias e a cada 15 dias até completar seis meses de armazenamento, através do índice de peróxido (IP), ácidos graxos livres (AGL), extinção específica a 232 e 270 nm (EE) e análise sensorial (AS) segundo normas AOCS. De acordo com a análise de variância e de contraste entre os coeficientes lineares de cada tratamento constatou que não houve diferença significativa ($p < 0,0001$) ao longo do período de armazenamento em relação a todas as variáveis analisadas (IP, AGL, EE e AS). O óleo de soja embalado em PET com 0.22 % de Tinuvin 234 obteve a maior nota sensorial, mas a diferença entre os tratamentos não foi significativa. A adição do absorvedor de ultravioleta (Tinuvin 234) em embalagens PET em concentrações de 0.12 % e 0.22 % não aumentou significativamente a estabilidade do óleo exposto à luz fluorescente, quando comparados ao óleo de soja embalado em PET sem adição do Tinuvin 234.

Palavras-chaves: estabilidade oxidativa, óleo de soja, Tinuvin 234, vida de prateleira.

ALVES, M. A. de O. Effect of the addition of ultraviolet absorber (UV) about the quality of soybean oil packaged in Polyethylene Terephthalate (PET). 2004. 91 f. Dissertação (Mestrado em Ciência dos Alimentos), Programa de Pós-graduação em Ciência dos Alimentos, Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis-SC.

ABSTRACT

Photo-oxidation has a significant effect on the quality of vegetable oils. This type of oxidation depends on the nature of the product in relation to saturation state, oxygen barrier and, mainly, transmission of light through the packaging. In Brazil around 40 % of vegetable oils are packaged in polyethylene terephthalate (PET) making them more exposed to light and compromising their stability. With the aim of reducing photo-oxidation, an ultraviolet absorber such as Tinuvin 234 (2-(2-hydroxy-3,5 dimethylbenzyl) phenyl benzotriazole) has been utilized. In this study the oxidative stability of soybean oil packaged in PET containing 0.00, 0.12 and 0.22 % UV absorber (Tinuvin 234) was investigated. The oil, maintained at ambient temperature (25 °C) under fluorescent light (634 lux), was monitored after 30 days and every 15 days until a six month storage period was completed, through the peroxide value (PV), free fatty acids (FFA), specific extinction (SE) at 232 and 270 nm and sensorial analysis (SA). According to the analysis of variance and the contrast between the linear coefficients of each treatment there was no significant difference ($p < 0.0001$) over the storage period in relation to all parameters analyzed (PV, FFA, SE, SA). Soybean oil packaged in PET with 0.22 % UV absorber obtained the highest sensorial grade, but the difference between the treatments was not significant. The addition of ultraviolet absorber (Tinuvin 234) to PET packages at concentrations of 0.12 and 0.22 % did not significantly increase the stability of the oil exposed to fluorescent light, when compared to soybean oil packaged in PET without addition of Tinuvin 234.

Keywords: Absorbers, Oxidative Stability, Shelf Life, Soybean Oil, Tinuvin 234

1 INTRODUÇÃO E JUSTIFICATIVA

O Brasil é responsável por 26 % da produção mundial de soja e o segundo maior produtor e exportador de soja em grão, farelo e óleo de soja. As exportações do complexo soja trouxeram ao país cerca de US\$ 8 bilhões em 2003. O volume total exportado em 2003 foi de 51 milhões de toneladas, contribuindo com mais de 40 % para o superávit da balança comercial (ABIOVE, 2004).

O óleo de soja em função de sua qualidade e baixo custo, é o mais importante dos óleos vegetais produzidos no mundo. No ano de 2003 o Brasil produziu mais de 2,9 milhões de toneladas e consumiu cerca de 2,6 milhões de toneladas, representando 95 % do consumo total de óleos (ABIOVE, 2004).

Com relação à composição em ácidos graxos, o óleo de soja é caracterizado pelo alto teor de ácido oléico, linoléico (ácidos graxos com 1 e 2 insaturações respectivamente) e pelo teor relativamente elevado (2 a 13 %) de ácido linolênico, que apresenta 3 insaturações na molécula. Devido ao alto grau de ácidos graxos insaturados em sua composição, o óleo de soja é mais susceptível a rancidez (HAMILTON, 1983; QUINTEIRO e VIANNI, 1995).

A rancidez pode ser classificada como rancidez hidrolítica e rancidez oxidativa. A rancidez hidrolítica resulta da hidrólise da molécula de triglicerídio, com formação de glicerol e ácidos graxos livres, promovida por umidade e catalisada por lipases (enzimas presentes nas oleaginosas, nos alimentos ou microbianas). A rancidez oxidativa envolve o ataque do oxigênio atmosférico ou o dissolvido no produto à porção insaturada dos ácidos graxos presentes nos óleos e gorduras, sendo favorecida por altas temperaturas, incidência de luz, e presença de metais pró-oxidantes. Este tipo de rancidez possui dois mecanismos conhecidos: autooxidação e fotoxidação. A autooxidação envolve um processo autocatalítico de radicais livres em cadeia e ocorre através de três etapas básicas: iniciação ou indução, propagação e terminação (HAMILTON, 1983; MISTRY e MIN, 1992; HAMILTON et al., 1997; GUPTA, 2000). A iniciação caracteriza-se pela formação de radicais livres quando um hidrogênio é removido do carbono α -metílico por ação do calor, metais, luz e lipoxigenases. Na etapa de propagação, os radicais livres formados reagem com o oxigênio e dão origem aos radicais peróxidos, que podem reagir com outro ácido graxo formando os

hidroperóxidos e novos radicais livres. A terceira fase ou terminação envolve radicais livres, que podem iniciar novo processo ou então reagir entre si formando compostos estáveis, interrompendo as reações em cadeia. Nesta etapa há grande liberação de produtos secundários da oxidação como: aldeídos, álcoois e cetonas, responsáveis pelo aparecimento de sabor e odor indesejáveis (SHERWIN, 1978; GRAY, 1981; GRAY, 1985; FRANKEL, 1985).

A fotoxidação ocorre através de reações fotoquímicas e/ou fotosensibilizadoras sem a participação de radicais livres. O processo fotoquímico é iniciado pelos ácidos graxos insaturados que formam radicais livres na presença de luz ultravioleta (UV) e, após esta etapa, as reações acontecem de maneira semelhante ao processo autoxidativo. A fotoxidação fotosensibilizadora ocorre quando o óleo é exposto a luz visível na presença de fotosensibilizadores como clorofila ou compostos heme (que contenham Fe na sua composição) (GUPTA, 2000). A clorofila absorve energia e transfere ao oxigênio triplete, convertendo-o a singlete. O oxigênio singlete excitado adiciona-se a um carbono da dupla ligação, alterando a posição da dupla ligação e produzindo hidroperóxidos na configuração trans (NAWAR, 1985; WONG, 1989). A reação de fotoxidação ocorre 1500 vezes mais rápido que a autoxidação (GUPTA, 2000).

A embalagem tem um papel fundamental na proteção contra a oxidação de óleos. Nas últimas duas décadas o plástico, principalmente o PET, vem ganhando mercado. Apesar de apresentar boa barreira ao oxigênio e a odores, a permeabilidade do PET ao vapor de água é relativamente alta e, o fato do produto estar mais exposto à luz compromete sua estabilidade oxidativa (OSHIMA e ANJOS, 1989; STRECKER et al., 1997). O grau de proteção promovido pela embalagem depende da transmissão de luz, que, por sua vez, depende da estrutura química do material. Polietileno e o prolipropileno transmitem luz da faixa do ultravioleta ao visível (200-800 nm), sendo que o polietileno de tereftalato (PET) absorve radiação UV nos comprimentos de onda abaixo de 300 nm (COLTRO et al., 2003). Em 2002, cerca de 40 % dos óleos vegetais produzidos no Brasil, foram comercializados em garrafas PET (DATAMARK, 2004). A utilização de embalagens transparentes aumenta a exposição do óleo à luz e interfere na estabilidade oxidativa do produto.

Um recurso existente para reduzir à transmissão de luz através de materiais plásticos é utilização de absorvedores de luz UV, substâncias incolores (ou quase), que podem ser adicionadas ao material de embalagem com o objetivo de retardar as reações químicas iniciadas pela incidência de radiação UV (PASCALL et al., 1995). Os absorvedores de UV mais utilizados pertencem às classes químicas das benzofenonas e dos benzotriazóis, sendo o Tinuvin 234 ou quimicamente 2-(2-hidroxi-3,5 di (metil benzil) fenil benzotriazol) muito utilizado em PET. Seu mecanismo de ação baseia-se na absorção de radiação UV e dissipação da energia de forma que não resulte em fotossensibilização sendo seu uso permitido na concentração de até 0,5 % (GUGUMUS, 1993; SCULLY e GHIGGINO, 1995; BRASIL, 1999a). A utilização dos absorvedores de UV representa um custo adicional às embalagens, sendo de grande interesse o conhecimento a respeito de sua eficiência durante o tempo de armazenamento do produto.

Apesar da oxidação de óleos ser um assunto importante e muito explorado e, a estabilidade oxidativa seja bastante comprometida pelo uso crescente de embalagens plásticas, os trabalhos na literatura são escassos a respeito da influência dos absorvedores de UV sobre a estabilidade e a vida de prateleira de óleos vegetais em condições reais de armazenamento.

Os prejuízos econômicos e nutricionais causados pela reação de oxidação e o aumento na utilização do PET no envase de óleos vegetais na última década criam a necessidade de pesquisas sobre a estabilidade oxidativa desse alimento neste tipo de embalagem. Desta forma, o objetivo deste trabalho foi avaliar o efeito da adição de absorvedor de UV sobre a qualidade de óleo de soja embalado em polietileno tereftalato (PET) com três diferentes concentrações de absorvedor de ultravioleta Tinuvin 234 (0 %, 0.12 % e 0.22 %) durante seis meses, monitorando sua qualidade através do índice de peróxido, ácidos graxos livres, extinção específica a 232 e 270 nm e análise sensorial.

CAPÍTULO 1.

REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 ÓLEO DE SOJA

A soja (*Glycine max*) é uma importante oleaginosa originária do leste da Ásia e cultivada a cerca de 5 milênios (GARCIA, 2000). O Brasil é o segundo produtor mundial de soja em grão, farelo e óleo de soja. As exportações do complexo soja trouxeram ao país cerca de US\$ 8 bilhões em 2003, colocando o país na liderança mundial das exportações do setor em valor. O volume total exportado em 2003 foi de 51 milhões de toneladas, contribuindo com mais de 40 % para o superávit da balança comercial (ABIOVE, 2004).

O óleo de soja surgiu como um subproduto do processamento do farelo, tornando-se líder no mercado mundial de óleos. É utilizado para várias aplicações como: óleo de salada, produção de gordura hidrogenada, margarina e maioneses (GUPTA, 1993).

O óleo bruto extraído da soja contém componentes não graxos, que precisam ser eliminados através do refino para torná-lo comestível e com qualidade (GUPTA, 1993). A composição do óleo bruto e refinado de soja pode ser observada na Tabela 1.

Tabela 1 – Composição típica de óleo de soja bruto e refinado.

Parâmetro Característico	Óleo Bruto	Óleo Refinado
Triglicerídios (%)	95 – 97	>99
Fosfolipídios (%)	1,5 – 2,5	0,003 – 0,045
Matéria Insaponificável (%)	1,6	0,3
Fitosteróis (%)	0,33	0,13
Tocoferóis (%)	0,15 – 0,21	0,11 – 0,18
Hidrocarbonetos (Esqualeno) (%)	0,014	0,01
Ácidos Graxos Livres (%)	0,3 – 0,7	<0,05
Traços de Metais		
Ferro (ppm)	1 – 3	0,1 – 0,3
Cobre (ppm)	0,03 – 0,05	0,02 – 0,06

Fonte: ERICKSON, 1995.

O óleo de soja é constituído basicamente de triacilgliceróis, formados por uma molécula de glicerol esterificado com três moléculas de ácidos graxos. A composição do óleo de soja bruto depende principalmente da variedade e condições climáticas, sendo reconhecido pelo

alto teor de ácidos graxos insaturados, em torno de 85 %. Deste total, cerca de 25 % é de ácido oléico (C18:1), 55 % de ácido linoléico (C18:2) e 5 % de ácido linolênico (C18:3) (PEREIRA et al., 1991). Entre os constituintes minoritários estão os fosfolipídios, matéria insaponificável (fitoesteróis, tocoferóis, hidrocarbonetos, ácidos graxos livres e traços de metais.

Nas Tabelas 2 e 3 são apresentadas às características de identidade e qualidade do óleo de soja, de acordo com a Agência Nacional de Vigilância Sanitária (ANVISA) e do Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento (BRASIL, 1993).

Tabela 2 – Características de identidade e qualidade do óleo de soja.

	Refinado ¹		Refinado ²
	Tipo 1	Tipo 2	
Características Sensoriais	Cor, odor e sabor característicos e aspecto límpido e isento de impurezas a 25 °C		
Acidez, g de ácido oléico	0,03	0,06	0,3 máx
Cor ,escala Lovibond, em			-
- Unid. Amarela (máximo)	15	25	
- Unid. Vermelha (máximo)	1,5	2,5	
Densidade Relativa, 20°C /20° C	0,914–0,922	0,914–0,922	0,919 – 0,925
Impurezas insolúveis em éter de Petróleo em g/100g (máximo)	0,03	0,05	-
Índice de Iodo	120–143	120–143	120 - 143
Índice de Peróxido meq/Kg (máximo)	2,5	5	-
Índice de Refração	1,470–1,476	1,470–1,476	1,466 – 1,470
Índice de Saponificação	189–198	189–198	189 - 195
Matéria Insaponificável, g/100g (máximo)	1,50	1,50	1,50
Matérias Voláteis, em g/100g (máximo)	0,03	0,06	-
Ponto de Fumaça, em °C (máximo)	230	218	-
Sabões, em ppm (máximo)	1	10	-

1 Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento (BRASIL, 1993)

2 Agência Nacional de Vigilância Sanitária (BRASIL, 1999b)

Tabela 3. Composição de ácidos graxos em óleo de soja recomendada pela ANVISA

N ° de Carbonos	Ácido graxo	Teor (%)
C < 14		< 0,1
C 14:0	Ácido Mirístico	< 0,5
C 16:0	Ácido Palmítico	7,0 – 14,0
C 16:1	Ácido Palmitoléico	< 0,5
C 18:0	Ácido Esteárico	1,4 – 5,5
C 18:1	Ácido Oléico	19,0 – 30,0
C 18:2	Ácido Linoléico	44,0 – 62,0
C 18:3	Ácido Linolênico	4,0 – 11,0
C 20:0	Ácido Araquídico	<1,0
C 20:1	Ácido Eicosenóico	<1,0
C 22:0	Ácido Behênico	<0,5

Fonte: BRASIL, 1999b

2.2 DETERIORAÇÃO DE ÓLEOS

A principal causa da deterioração de óleos é conhecida como rancidez, que se caracteriza pelo desenvolvimento de produtos organolepticamente inaceitáveis, em função da ocorrência de odores e sabores estranhos (“*off flavors*”). Além disso, pode causar efeitos como a perda de cor, inativação de vitaminas, perda do valor nutritivo e conseqüentemente à rejeição do produto (SHERWIN,1978; FRANKEL, 1980; QUINTEIRO e VIANNI, 1995).

A rancidez pode ser classificada como rancidez hidrolítica e rancidez oxidativa. A rancidez hidrolítica resulta da hidrólise da molécula de triglicerídio, com formação de glicerol e ácidos graxos livres, promovida por umidade e catalisada por lipases (enzimas presentes nas oleaginosas, nos alimentos ou microbianas) (LABUZA, 1982, HAMILTON, 1983). Nas frituras, pode ocorrer de forma não enzimática através de reações químicas e na presença de umidade e temperatura, ocasionando na diminuição da qualidade do óleo de fritura e do ponto de fumaça (temperatura na qual a fumaça pode ser vista sob um feixe de luz na superfície do óleo aquecido), em função da formação de ácidos graxos livres

(DUGAN, 1985). A oxidação ou rancidez oxidativa envolve o ataque do oxigênio atmosférico ou o dissolvido no produto à porção insaturada dos ácidos graxos presentes nos óleos e gorduras, sendo favorecida por altas temperaturas, incidência de luz, presença de metais pró-oxidantes e grande concentração de duplas ligações.

A oxidação possui dois mecanismos importantes conhecidos, a autooxidação ou rota clássica e, a fotoxidação gerando como produtos finais compostos voláteis responsáveis pela formação de sabores e odores estranhos (HAMILTON, 1983). Na molécula de um triglicerídeo, a região envolvida no processo oxidativo inclui uma dupla ligação e o respectivo carbono α -metilênico, como pode ser observado na Figura 1 (SHERWIN, 1978).

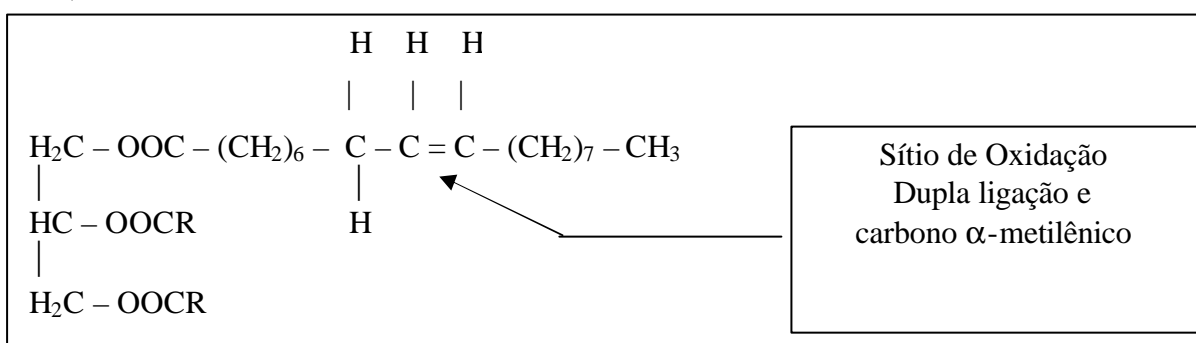
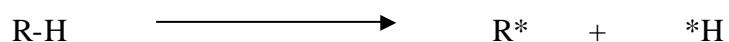
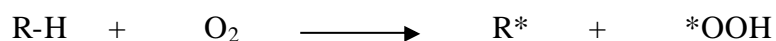


Figura 1. Esquema do triglicerídeo com sítio de oxidação que ocorre em óleos (SHERWIN, 1978).

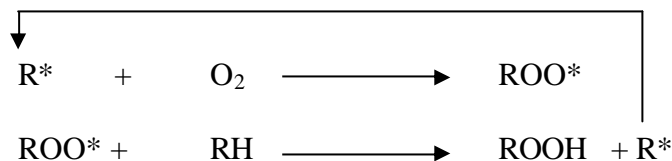
2.2.1 AUTOXIDAÇÃO

A autooxidação é assim denominada pelo fato de que o grau da mesma aumenta à medida que progride a reação (BELILZ e GROSCH, 1986). Envolve um mecanismo autocatalítico de radicais livres em cadeia, através de três etapas básicas: iniciação ou indução, propagação e terminação, como pode ser observado na Figura 2 (MISTRY E MIN, 1992; HAMILTON et al., 1997).

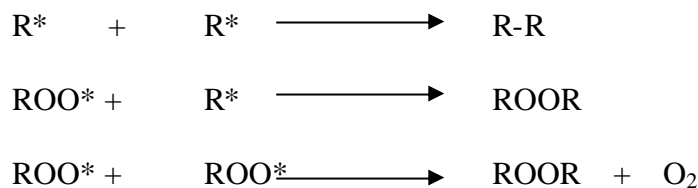
1. Iniciação



2. Propagação



3. Terminação



R* = radical do ácido graxo; ROOH = hidroperóxido; ROO* = radical peróxido;
R-H = o ácido graxo; R-R = polímero e ROOR = peróxido.

Figura 2. Etapas básicas da autoxidação de lipídios (SHAHIDI, 1995; HAMILTON, et al., 1997)

A iniciação caracteriza-se pela formação de radicais livres, e ocorre quando um hidrogênio é removido do carbono α -metilênico (vizinho à dupla ligação – Figura 1), por ação do calor, luz, metais ou outros radicais livres. O radical livre é altamente reativo e ao reagir com o oxigênio forma o radical peróxido que pode reagir com outro ácido graxo formando os hidroperóxidos e novos radicais livres. A formação de radical peróxido livre e de novos radicais graxos livres pode ser repetida em cadeia por milhares de vezes, o que caracteriza a etapa de propagação ou reação em cadeia. Os hidroperóxidos formados na fase de propagação são produtos primários da oxidação e não têm importância direta na deterioração do odor e sabor (SHERWIN, 1978; GRAY, 1981; GRAY, 1985).

A terceira fase denominada terminação consiste em interações entre os radicais livres, formando compostos estáveis interrompendo assim as reações em cadeia. Nesta etapa há grande liberação de produtos secundários da oxidação como: aldeídos, álcoois e cetonas. Estes compostos são chamados produtos secundários da oxidação e são responsáveis pelo aparecimento de sabor e odor indesejáveis (FRANKEL, 1985; SHERWIN, 1978).

Os aldeídos são também suscetíveis à oxidação e transformam-se em ácidos. Os ácidos graxos livres formados a partir de produtos secundários são ditos produtos terciários da oxidação. Assim, uma grande variedade de substâncias, incluindo aldeídos, álcoois, ácidos de baixo peso molecular, oxiácidos, cetonas, ácidos, cetonas e outras, são encontradas nas gorduras ou óleos rancificados, sendo o cheiro penetrante, ativo e desagradável de ranço derivado principalmente da presença de aldeídos de pequeno peso molecular (GRAY, 1985).

2.2.2 FOTOXIDAÇÃO

A fotoxidação ocorre através de reações fotoquímicas e/ou fotosensibilizadoras sem a participação de radicais livres. O processo fotoquímico é iniciado pelos ácidos graxos insaturados que formam radicais livres na presença de luz ultravioleta (UV) e, após esta etapa, as reações acontecem de maneira semelhante ao processo autoxidativo. A fotoxidação fotosensibilizadora ocorre quando o óleo é exposto a luz visível na presença de fotosensibilizadores como clorofila ou compostos heme (que contenham Fe na sua composição) (GUPTA, 2000).

Diferentemente da autoxidação o processo de fotoxidação não envolve a participação de radicais livres, sendo um mecanismo com adição direta do oxigênio em seu estado singlete que é altamente reativo. O átomo de oxigênio (O_2) tem a seguinte configuração eletrônica: $1s^2 2s^2 2p_x^2 2p_y^1 2p_z^1$, onde se observa a presença de quatro elétrons no orbital 2p. Através da distribuição de elétrons por orbitais (Figura 3), observa-se que dois elétrons estão desemparelhados com *spins* paralelos. O estado em que existem dois elétrons desemparelhados é chamado de tripleto (multiplicidade 3) por ser seu estado fundamental e é representado por 3O_2 . A multiplicidade é definida por: $S = 2s + 1$, sendo s o spin total, considerando-se que um elétron tem um valor absoluto de spin = $1/2$, desta forma o oxigênio tripleto possui uma multiplicidade 3 (WONG, 1989; BRADLEY e MIN, 1992). Os dois estados excitados do O_2 são singletes (1O_2 , O_2^*), com energias positivas de 24 e 37 kcal/mol acima do estado fundamental (WONG, 1989).

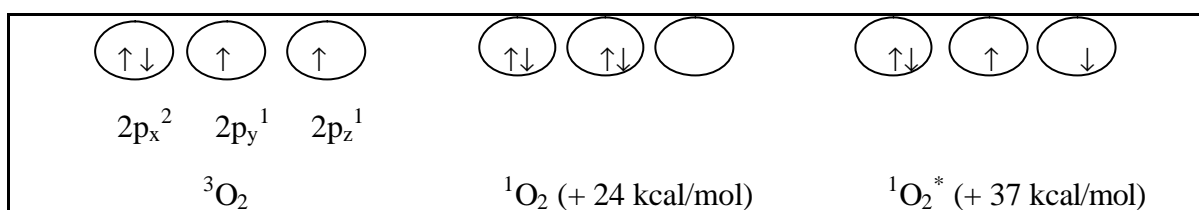
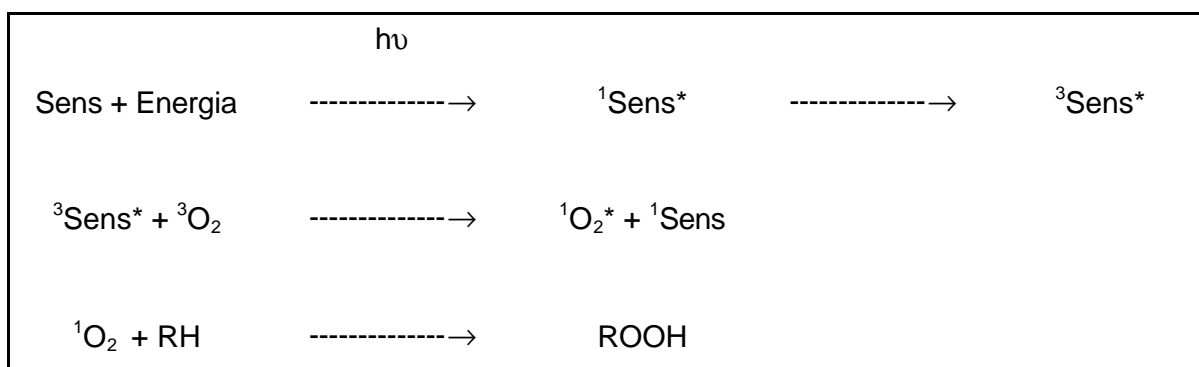


Figura 3. Configurações eletrônicas dos últimos orbitais dos estados do O_2 (WONG, 1989).

A formação do 1O_2 ocorre pela transferência de energia luminosa por fotossensibilizadores (*sensitizers*), substâncias cromóforas como clorofila e compostos heme, que absorvem luz na região do visível ou próximo do UV, transferindo energia para o 3O_2 e convertendo-o a 1O_2 (Figura 4), 1500 vezes mais reativo (HAMILTON, 1983; NAWAR, 1985; WONG, 1989).

Um sensibilizador absorve energia e passa do estado singlete fundamental para o singlete excitado; através de interações entre sistemas, forma-se o estado tripleto, que transfere energia para o 3O_2 , que passa ao estado singlete (Figura 4) (WONG, 1989).



Sens = sensibilizador; $^1\text{Sens}^*$ = sensibilizador excitado singlete; $^3\text{Sens}^*$ = sensibilizador excitado tripleto; 3O_2 = O_2 tripleto; 1O_2 = O_2 singlete; RH = lipídio insaturado; ROOH = hidroperóxido.

Figura 4. Geração de O_2 singlete por ação de sensibilizadores (FRANKEL, 1985).

Por ser o $^1O_2^*$ altamente instável, este converte rapidamente a 1O_2 , que por apresentar um orbital vazio, é muito eletrofílico, e reage rapidamente (cerca de 1500 vezes mais rápido que o 3O_2) com regiões de alta densidade eletrônica, como ligações C=C (WONG, 1989). Segundo CHAN (1987) o 1O_2 é capaz de se adicionar diretamente aos lipídios para formar hidroperóxidos.

Na presença de um fotossensibilizador adequado, o processo de oxidação ocorre a partir de um mecanismo de adição concertada chamada “reação ene” (Figura 5), que consiste em adição direta de $^1\text{O}_2$ a um carbono da dupla ligação, com alteração na posição da dupla e produção de um hidroperóxido na configuração *trans* (WONG, 1989).

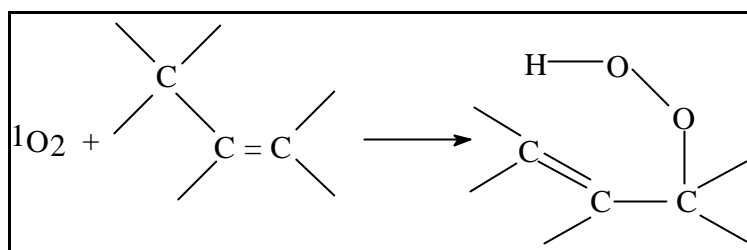


Figura 5. Reação “ene” do O_2 singlete (WONG, 1989)

A fotoxidação distingue-se da autooxidação por não envolver radicais livres, não mostrar um período de indução mensurável, ser inibida por inativadores de $^1\text{O}_2$, não sendo afetada por antioxidantes primários e gerar hidroperóxidos conjugados e não conjugados, enquanto que a autooxidação produz apenas hidroperóxidos conjugados (WONG, 1989; MISTRY e MIN, 1992).

Em relação aos efeitos da luz sob a oxidação de lipídios, deve-se ressaltar que também há diferença entre autooxidação fotolítica e fotoxidação (oxidação fotossensibilizada). Na primeira, há produção de radicais livres a partir de lipídios, durante exposição à luz sendo mínima a interação direta entre a luz e os lipídios. Já a fotoxidação ocorre em presença de fotossensibilizadores e luz, com absorção de energia luminosa pelos fotossensibilizadores (BRADLEY e MIN, 1992).

2.3 DECOMPOSIÇÃO DE HIDROPERÓXIDOS

Os hidroperóxidos são produtos primários da oxidação e não conferem sabor e odor desagradáveis ao óleo. Por serem muito instáveis, decompõe-se a partir do momento de sua formação originando os produtos secundários da oxidação que são os responsáveis pela rancidez (HAMILTON, 1983; ROSSEL, 1983; NAWAR, 1985). Os produtos formados principalmente os de cadeia curta têm limiares de percepção muito baixos, tornando o produto inaceitável mesmo em baixíssimas concentrações (LABUZA, 1971).

A base molecular da rancidez oxidativa é a decomposição dos hidroperóxidos pela quebra de ligações C-C, com formação de voláteis (CHAN et al., 1982). O processo básico de decomposição de hidroperóxidos (Figura 6) foi descrito por FRANKEL (1985). A primeira etapa é uma cisão da ligação O-O, originando um radical alcóxi e um hidroxila. A segunda etapa envolve a quebra de ligações C-C, em cada lado do grupo alcóxi. Os radicais alcoxi produzidos dos hidroperóxidos através da perda do $\cdot OH$, submetido a uma cisão *hemolitica* (Figura 8), é a mais importante reação de radical livre que produz os produtos de degradação responsáveis pela deterioração de odor e sabor.

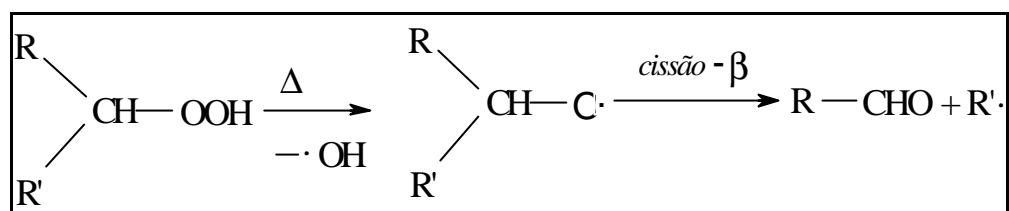


Figura 6– Mecanismo básico da decomposição dos hidroperóxidos (FRANKEL, 1985).

O radical alcóxi dos hidroperóxidos alílicos podem ser submetidos a uma quebra da ligação carbono-carbono na cadeia lateral ao carbono que possui o oxigênio (Figura 7), para produzir dois tipos de aldeídos, uma olefina e um radical alquil. Os hidroperóxidos derivados do linolenato são mais estáveis que o do oleato e linoleato devido ao número de duplas ligações (FRANKEL,1985).

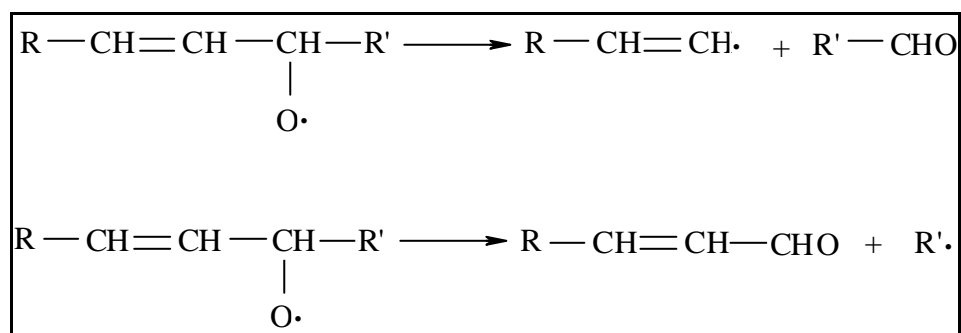


Figura 7 – Formação de aldeídos e radicais alquil a partir do radical alcóxi (FRANKEL,1985).

Os aldeídos constituem a classe predominante de compostos típicos da oxidação de lipídios. Aldeídos saturados se oxidam facilmente, produzindo os ácidos correspondentes, ou podem participar de reações de dimerização e condensação, formando muitas vezes

compostos também voláteis. Aldeídos insaturados podem ser oxidados por ataque de O₂ ao grupo α-metileno, produzindo compostos de cadeia curta, como hidrocarbonetos (NAWAR, 1985).

Segundo Nawar (1985), o radical alquil pode se combinar a um radical hidroxila para formar um álcool, perder um hidrogênio para formar um hidrocarboneto, ou se oxidar para produzir um hidroperóxido de acordo com a Figura 8.

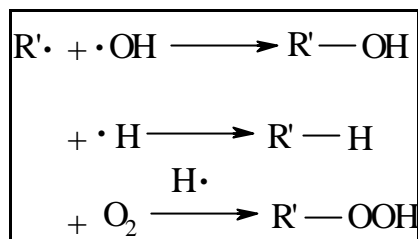


Figura 8 – Mecanismo de formação de álcoois, hidrocarbonetos e hidroperóxidos (FRANKEL, 1985).

2.4 FATORES QUE AFETAM NA ESTABILIDADE DE ÓLEOS E GORDURAS

2.4.1 FATORES INTRÍNSECOS

GRAU DE INSATURAÇÃO: a susceptibilidade de um alimento a rancidez oxidativa depende do tipo de óleo e particularmente do grau de insaturação dos ácidos graxos – quanto maior o grau de insaturação, maior a susceptividade à oxidação (LABUZA, 1982). A taxa de reação depende do número de duplas ligações presentes, sendo que, as taxas relativas de oxidação dos ácidos oléico, linoléico e linolênico (com 1, 2 e 3 insaturações, respectivamente) são da ordem de 1: 20 e 1:30 (LABUZA, 1971).

Os ácidos graxos insaturados mais abundantes são: o oléico, o linoléico e o linolênico, cujas estruturas são apresentadas na Figura 9. O ácido linoléico é de 10 a 40 vezes mais reativo que o oléico, devido à alta reatividade do carbono 11, duplamente alílico, já o ácido linolênico tem dois grupos metileno duplamente alílicos, mas não ativados um pelo outro; a taxa de reação é cerca de 2 vezes a do ácido linoléico (FRANKEL, 1985).

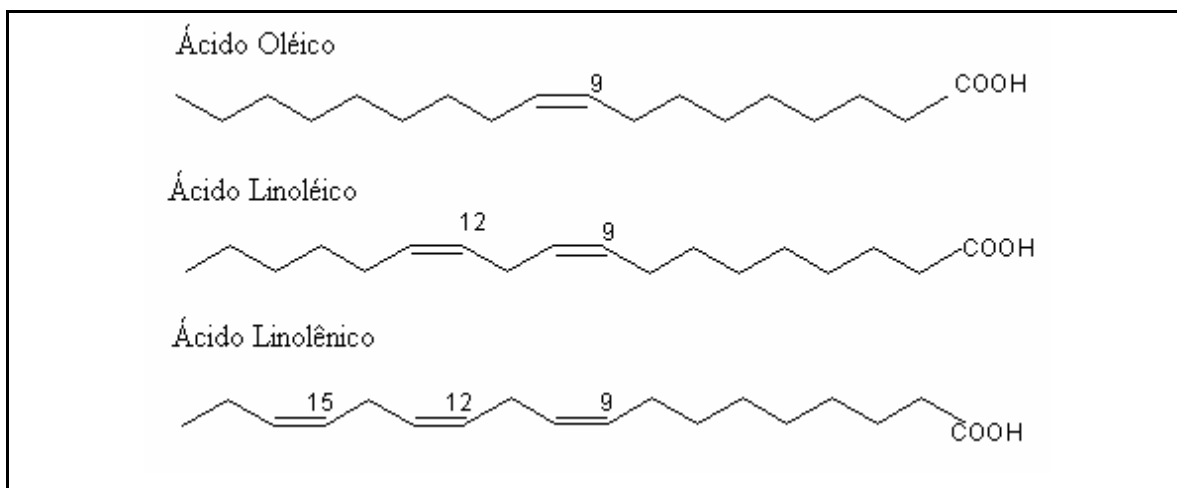


Figura 9. Estruturas dos ácidos graxos insaturados mais abundantes no óleo de soja

Quanto à posição relativa de duplas ligações, as duplas conjugadas são mais reativas que as não conjugadas. Em relação à geometria, os isômeros *cis* são mais susceptíveis a oxidação que os *trans* correspondentes (NAWAR, 1985). Os ácidos graxos livres apresentam uma taxa de oxidação maior que os esterificados e, altos teores no óleo aumentam a incorporação de metais provenientes do equipamento, acelerando a oxidação (NAWAR, 1985). Reações oxidativas também podem resultar na produção de produtos ácidos que embora aumentem a acidez titulável não apresenta relação com os ácidos graxos livres (ERICKSON E LIST, 1985).

METAIS: traços de metais estão presentes na maioria dos óleos, provenientes do solo, da corrosão de equipamentos usado na desodorização ou durante a estocagem do óleo em tanques metálicos e, da decomposição de certas enzimas da semente (POKORNÝ, 1987; NAWAR, 1985). Durante o refino, há considerável remoção de metais, principalmente durante as etapas de degomagem e neutralização. Mesmo assim, os óleos cuidadosamente purificados contêm traços de metais, na faixa de 0,02 a 0,2 ppm (POKORNÝ, 1987).

O efeito primário dos metais é aumentar a taxa de geração de radicais livres, podendo ainda promover a oxidação de produtos secundários da reação (álcoois primários a aldeídos, álcoois secundários a cetonas e aldeídos a ácidos), além de oxidarem antioxidantes fenólicos a quinonas, inativando-os (POKORNÝ, 1987). O efeito pró-oxidante de metais depende de algumas características do substrato como o 'grau de

ramificação da cadeia, presença e posição de duplas ligações e efeito dos vários grupos funcionais polares ou quelantes (POKORNÝ, 1987). Vários compostos, como o ácido cítrico e o ácido etilenodiamina tetracético (EDTA), atuam como quelantes de metais, retardando a autooxidação (LOVE, 1985).

CLOROFILA: constituem os pigmentos verdes dos vegetais e são indesejáveis na maioria dos óleos vegetais. Os derivados da clorofila devem ser removidos no processo de clarificação por adsorventes, como argilas ativadas, carvão ou sílica (O'BRIEN, 1998). Clorofilas são conhecidas como fotosensibilizadores de óleos comestíveis promovendo a oxidação sob a exposição do óleo à luz, o que resulta na em sua rancidez (GUPTA, 2000)

OXIGÊNIO: pode estar dissolvido no óleo, disponível no espaço livre ou difundido através da embalagem (LEO, 1983). O teor de O_2 dentro da embalagem afeta a velocidade de oxidação. Se o óleo estiver acondicionado em uma embalagem hermeticamente fechada, de um material impermeável ao O_2 , seu teor residual (ou seja, o O_2 do espaço livre mais o dissolvido) será o fator limitante da reação (KAREL, 1974).

A concentração de O_2 necessária para alterar as características dos óleos é relativamente baixa (menos de 100 ppm), o que indica a importância da busca de técnicas que retardem a autooxidação em sua fase indutiva (LABUZA, 1971).

ANTIOXIDANTES: são compostos que atuam como coadjuvantes para aumentar a estabilidade do sistema e não aumentam a estabilidade de óleos já oxidados, ou seja, não reverterem a oxidação. Além disso, sua eficiência será tanto maior quanto melhor for a qualidade inicial do óleo (FARIA, 1994). Os tocoferóis, antioxidantes naturais amplamente presentes em óleos vegetais, podem atuar como antioxidantes secundários (inativação de 1O_2 , por reação irreversível entre o tocoferol e o 1O_2 , ou conversão de 1O_2 a 3O_2) ou primários (EVANS, 2002). Um teor relativamente alto de tocoferóis permanece no óleo mesmo após o processamento, muitas vezes em teores suficientes para exercer ação antioxidante efetiva. A efetividade antioxidante dos tocoferóis é máxima a baixos níveis (aproximadamente os presentes em óleos), podendo atuar como pró-oxidantes a altas concentrações (NAWAR, 1985).

Antioxidantes sintéticos também podem ser adicionados ao óleo. Os antioxidantes sintéticos primários mais utilizados são: butil-hidroxitolueno (BHT), butil-hidroxianisol (BHA), terc-butil-hidroquinona (TBHQ) e os alquilgalatos, sendo o TBHQ mais efetivo para óleos vegetais (SHERWIN, 1985; BUCK, 1991). Os secundários mais utilizados em óleo é o ácido cítrico, carotenóides e tocoferóis.

2.4.2 FATORES EXTRÍNSECOS

LUZ: a sensibilidade de um alimento à luz depende de fatores como tempo de exposição, intensidade de luz, comprimento de onda, composição química do alimento, espectro de transmissão da embalagem, níveis de fotossensibilizadores (GRAVANI, 1986). O óleo quando exposto a luminosidade produz radicais livres a partir da autooxidação; e através da presença de fotossensibilizadores ocasiona o processo de fotoxidação, e deterioração dos óleos vegetais através da rancidez (BRADLEY e MIN, 1992).

TEMPERATURA: um aumento de 10°C na temperatura duplica a velocidade de oxidação (BUCK, 1991), além de influenciar no efeito da pressão parcial de O₂ sobre a taxa de oxidação - à medida que a temperatura aumenta, o aumento na taxa de oxidação decorrente do aumento da concentração de O₂ torna-se menos importante, já que o O₂ se torna menos solúvel (NAWAR, 1985).

UMIDADE: a presença de água pode promover a hidrólise de triglicerídios, formando ácidos graxos livres, mais susceptíveis à oxidação que os triglicerídios; entretanto, a reação de hidrólise é relativamente pouco importante no que se refere a estabilidade de óleos sujeitos à oxidação, já que sua velocidade é lenta sob condições normais de estocagem (FARIA, 1990).

2.5 PROCESSAMENTO DO ÓLEO DE SOJA

A maioria dos óleos, inclusive o de soja, não são adequados para consumo imediatamente após extração, apresentando sabores e odores geralmente fortes e desagradáveis, necessitando do processo de refino cujo objetivo é produzir um óleo de alta qualidade.

Através do refino são removidas impurezas e compostos minoritários (fosfolipídios, ácidos graxos livres, pigmentos, esteróis, hidrocarbonetos, metais, produtos de oxidação) sem alterar a composição de triglicerídios e minimizando as perdas de óleo neutro e tocoferóis (BRAVO, 1994; ALLEN, 1997; FERRARI, 1997). Desta forma, a deterioração da qualidade e a perda do valor nutricional durante o processamento, estocagem e acondicionamento do óleo são retardados.

Segundo Quinteiro e Vianni (1995), o óleo bruto é mais resistente ao desenvolvimento do processo de rancidez que o óleo refinado, sendo necessário a utilização de recursos para a proteção do óleo refinado contra a deterioração oxidativa. A prevenção da oxidação é o principal fator que deve ser levado em consideração na indústria de óleo durante e após o refino (O'BRIEN, 1998).

Nas indústrias produtoras de óleos o objetivo principal é minimizar ou retardar a deterioração da qualidade e perda do valor nutricional durante processamento, estocagem e acondicionamento do óleo de soja (O'BRIEN, 1998). Processos tecnológicos têm sido desenvolvidos para produzir óleos incolores e que contribuam pouco ou nada para o sabor dos alimentos com eles preparados.

As principais etapas do refino do óleo de soja incluem a degomagem, neutralização, clarificação e desodorização e são descritas de forma breve a seguir:

DEGOMAGEM: nesta etapa os fosfolipídios presentes no óleo são removidos. Para facilitar a remoção das gomas ocorre, sob aquecimento e agitação, um pré-tratamento com ácido fosfórico ou cítrico. Os fosfatídios são os principais constituintes das gomas presentes no óleo bruto e caso permaneçam após esta etapa podem causar, por degradação térmica, alterações de cor no óleo. Além disso, diminuem a estabilidade de odor e sabor em função de carrearem íons de ferro, que permanecem no óleo refinado (PATTERSON, 1992).

NEUTRALIZAÇÃO: tem como objetivo a remoção de ácidos graxos livres. Nesta etapa o óleo passa por um tratamento com álcali (geralmente NaOH), com produção de sabões e água, insolúveis no óleo, que são separados por centrifugação. Pigmentos, metais e fosfolipídios também são removidos (SALUNKHE et al, 1992; ALLEN, 1997).

CLARIFICAÇÃO: consiste na adição de adsorvente ou terra clarificante ao óleo, aquecimento e filtração. A clarificação remove pigmentos como carotenos (inativadores de $^1\text{O}_2$), xantofilas, clorofilas (pigmentos pró-oxidantes), produtos de degradação das proteína e carboidratos e γ -tocoferol através da retenção destes nos poros da superfície adsorvente enquanto os triglicerídios passam. Outra função importante da clarificação é a remoção de remanescentes de sabões, metais, peróxidos, fosfatídios, ácidos graxos livres e umidade (PATTERSON, 1992).

DESODORIZAÇÃO: é basicamente um processo de destilação, realizado a altas temperaturas (200-260 °C) sob alto vácuo. Visa remover substâncias que conferem odor e sabor desagradáveis aos óleos comestíveis como ácidos graxos livres, aldeídos, cetonas, peróxidos, álcoois e outros compostos orgânicos. Na desodorização ocorre ainda a redução de ácidos graxos livres e carotenóides, que são degradados termicamente (SALUNKHE et al., 1992; ALLEN, 1997).

2.6 EMBALAGEM PET

A embalagem representa depois da matéria-prima, o principal item do custo total do produto final, incluindo materiais, equipamentos e mão de obra. Até os anos 70 os óleos vegetais eram embalados em recipientes de vidro e lata. Nas últimas duas décadas o plástico, principalmente o PET, vem ganhando mercado, principalmente em função de conferir ao produto maior atratividade, em decorrência da sua transparência, permitindo ao consumidor visualizar o produto (STRECKER et al., 1997).

No Brasil, no período de 1995 a 2001, alguns materiais apresentaram um forte crescimento, como o PET, com alta na utilização de 150 %; o alumínio com 137 % e da embalagem multicamada, com alta de 81 %. De um modo geral, os plásticos tiveram um bom desempenho, com alta de 54 %, com exceção do PVC, que teve queda de 46 %. Em 2001, quando comparado a 2000, o crescimento foi liderado pelo alumínio (+11,6 %), seguido do PET (+9,7 %) e da multicamada (+9,2 %) (DATAMARK, 2004).

Em 1999, as embalagens plásticas representaram 51 % do mercado, as celulósicas 27 %, as metálicas 17 %, e as de vidro 5 %. Para 2005, projeta-se um consumo de 54 % de embalagens plásticas, contra 16 % de metálicas, 27 % de celulósicas e, 15 % de vidro (MADI apud de MARTINO, 1999).

No que se refere aos óleos vegetais, as embalagens metálicas vêm sendo substituídas gradativamente pelas plásticas, notadamente o PET (WALLIS apud de MARTINO, 1999). No Brasil, em 1994 foram utilizadas um pouco menos de 100 milhões de unidades, sendo o consumo atual (2003) cerca de 1 bilhão de unidades por ano (ABEPET, 2004).

O uso do PET está se tornando comum também para chás prontos, sucos concentrados, isotônicos, destilados e cosméticos (ABEPET, 2004; ALCOA, 2004). O Polietileno Tereftalato ou Politereftalato de Etileno (PET) é um poliéster, polímero termoplástico, originado da condensação entre o ácido tereftálico e etilenoglicol (Figura 10).

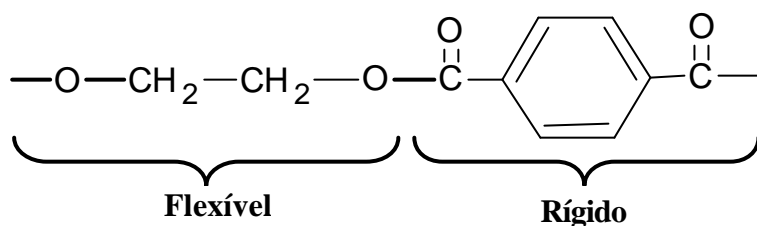


Figura 10. Estrutura química do polietileno tereftalato (PET)

A resina PET para embalagens rígidas é caracterizada por possuir uma viscosidade intrínseca (VI) maior que a do PET para aplicações de filmes e fibras. A viscosidade intrínseca é diretamente proporcional ao peso molecular sendo expressa em dl/g (ABEPET, 2004).

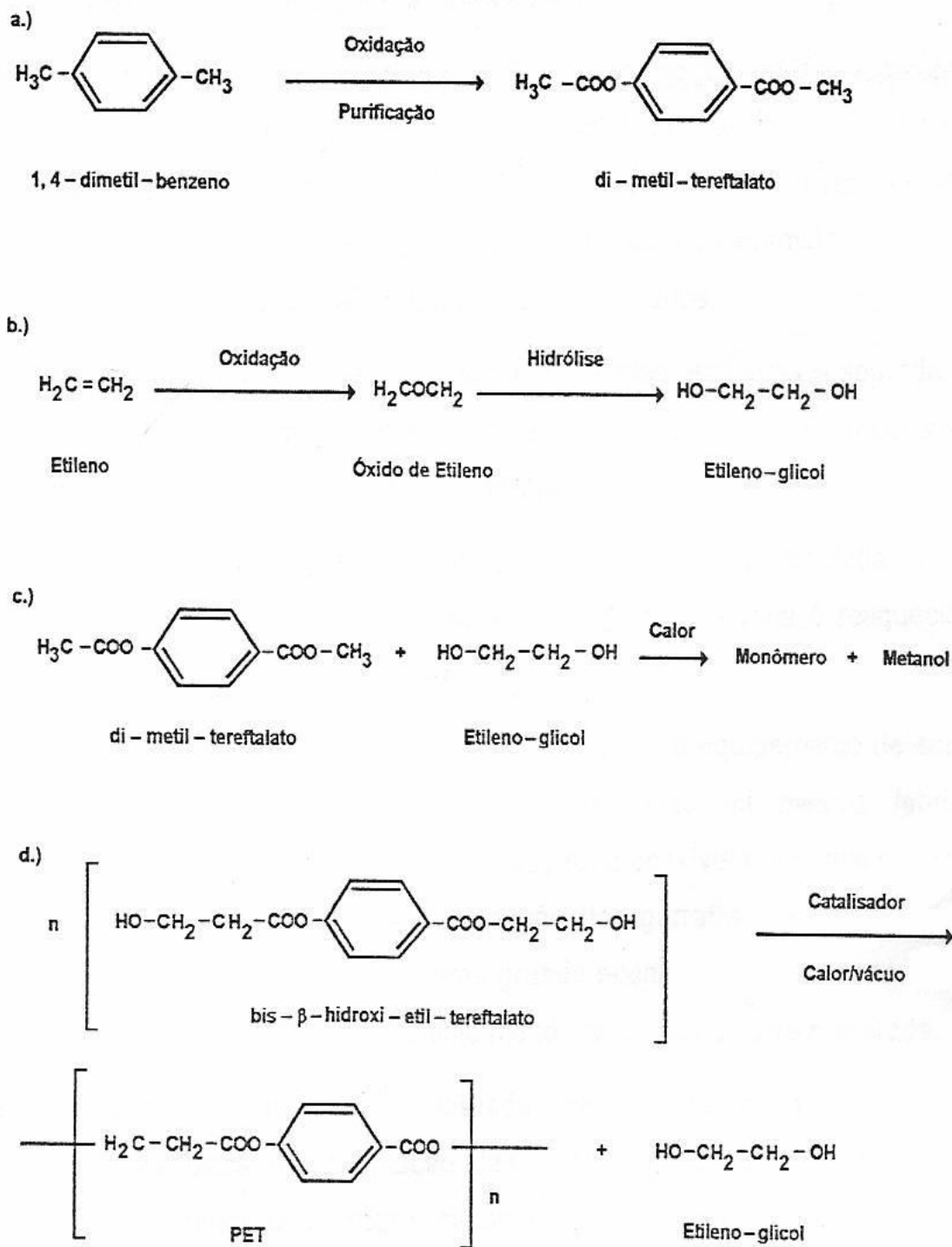
O PET pode ser produzido industrialmente por duas vias químicas: a esterificação direta do ácido tereftálico purificado (PTA) com etileno glicol (EG) (Figura 11), ou através da transesterificação do dimetil tereftalato (DMT) com etileno glicol (EG) (Figura 12) (COFFMAN, 1988, apud DUARTE, 2001; ABEPET, 2004). Nesta fase é formado o bis-2-hidroxietil-tereftalato (BHET) (Figura 11c e 12c), também chamado de monômero da polimerização. Nesta operação, a água ou o metanol formados são retirados continuamente do meio através de colunas de destilação. O monômero é então transferido para a

polimerização, onde, sob alto vácuo, ocorre a policondensação líquida (Figura 11*d* e 12*d*). Nesta operação, o glicol é eliminado da reação com o aumento da VI do polímero. Neste ponto, o polímero amorfo é retirado do polimerizador, resfriado, solidificado, cortado e então armazenado (COFFMAN, 1988 apud DUARTE, 2001; ABEPET, 2004).

Economicamente, não é viável produzir resinas com VI 0,7 utilizando somente polimerização em fase líquida. Em função disso, recorre-se a uma segunda fase de polimerização, utilizando a pós-condensação no estado sólido, onde a resina PET amorfa, obtida na primeira fase de fabricação é cristalizada e polimerizada continuamente. Nesse processo, a VI do polímero é aumentada tipicamente a 0,8dl/g. A resina é então embalada, estando pronta para ser comercializada (ABEPET, 2004).

Após a etapa de polimerização da resina ocorre a pós-condensação para obtenção da garrafa PET usada em óleos. A biorientação das cadeias moleculares do polímero produz um alinhamento que aumenta a ordenação das moléculas, o que proporciona melhoria das propriedades mecânicas, de barreira e de resistência química (OHSHIMA e ANJOS, 1989).

O PET biorientado começou a ser utilizado a partir da década de 1980 para acondicionamento de óleos, se destacando pelas seguintes vantagens: boa barreira a gases, boa resistência química, ausência de interação com o produto, excelente resistência mecânica, boas propriedades de transparência e brilho e grande versatilidade de formas a serem trabalhadas (O USO..., 1994).



a) Obtenção do di-metil-tereftálico

b) Obtenção do etileno-glicol

c) Reação entre o di-metil-tereftálico e etileno-glicol

d) Obtenção do PET

Figura 12. Polimerização do PET utilizando dimetil tereftalato (DUARTE, 2001).

O processo mais comum na produção de garrafas de PET para acondicionamento de óleos é o de injeção-sopro com biorientação. Este processo, quando realizado em um estágio (Figura 13), envolve uma etapa de injeção, na qual o material é injetado em um molde, seguida por desmoldagem da pré-forma, que permanece ligada ao suporte. O molde de injeção é então substituído por um molde de sopro. O ar é injetado através de uma válvula, para soprar a pré-forma contra a superfície resfriada do molde de sopro (CHARRIER, 1990).

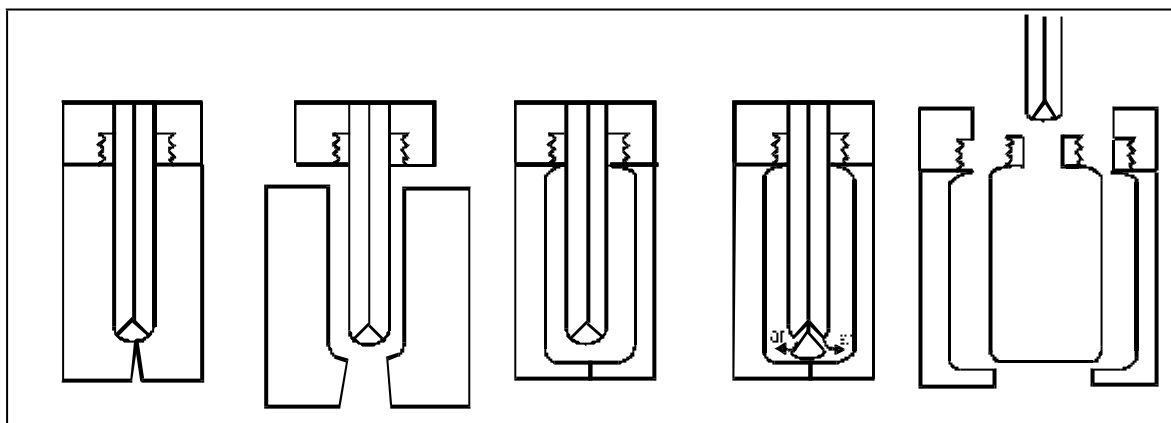


Figura 13. Processo de injeção-sopro do PET. (a) injeção da pré-forma; (b) desmoldagem da pré-forma; (c) substituição dos moldes; (d) sopro; (e) desmoldagem da garrafa. (CHARRIER, 1990).

Entretanto, o mais comum é que o processo descrito seja realizado em dois estágios, a máquina injetora e o equipamento de sopro não estão acoplados e nem necessariamente estão na mesma fábrica, possibilitando uma maior flexibilidade de produção. É possível assim que tenha uma injetora de pré formas e que a produção das garrafas seja realizada na unidade engarrafadora. Isto promove uma grande economia de transporte e espaço, pois a pré-forma ocupa um volume muito menor que a garrafa soprada (DUARTE, 2001).

Apesar de apresentar boa barreira ao oxigênio, a odores e a óleos e gorduras, a permeabilidade do PET ao vapor de água é relativamente alta (OSHIMA e ANJOS, 1989). Se a isto for aliada uma intensa e prolongada exposição à luz, os óleos vegetais acondicionados em embalagens PET correm sério risco de entrar em processo de oxidação, resultando em perda da qualidade e deterioração do produto (ARRUDA, 2002).

Atualmente, 40% dos óleos vegetais no Brasil estão sendo comercializados em garrafas plásticas, principalmente PET (DATAMARK, 2004). Sob o ponto de vista da estabilidade oxidativa, as metálicas são ideais, já que conferem alta barreira contra a luz e o oxigênio. Se, de um lado, a transparência do plástico oferece maior visibilidade ao produto, de outro o expõe mais à luz, interferindo na estabilidade oxidativa.

2.7 ADITIVOS EM POLÍMEROS

Várias substâncias são empregadas na produção de polímeros para reforçar propriedades mecânicas, reduzir custos, evidenciar propriedades (resistência à chama) e modificar a estrutura polimérica. Entre os aditivos utilizados estão os estabilizantes de processo, que atuam como antioxidantes e estabilizantes de calor; os plastificantes e flexibilizantes, que reduzem a temperatura do processamento e tornam o produto mais flexível; as cargas de reforço e os agentes que produzem aumento de resistência mecânica; os diluentes e cargas especiais; utilizados para reduzir custos de formulação; agentes anti-estático, anti-bloqueio e anti-desgaste, agentes deslizantes e os promotores de adesão, que modificam propriedades de superfície; pigmentos, tintas e branqueadores, que modificam propriedades óticas; os antioxidantes têm a função de inibir ou retardar degradações térmicas ou oxidativas que fragilizam os polímeros em consequência da quebra das cadeias; e os estabilizantes, que protegem os polímeros da decomposição térmica e fotoxidativa contra radiação ultravioleta (UV) (MASCIA, apud FERNANDES, 1987).

Os aditivos são incorporados nos polímeros geralmente no processo de fabricação da resina com o objetivo de obter homogeneização perfeita do material e conseqüente uniformidade das propriedades. Entretanto, esta incorporação pode ser feita após fabricação da resina pelo uso de concentrados, fabricados com os aditivos desejados (DOMENE, 1982).

Dentre os requisitos mais importantes que um aditivo deve ter destacam-se a efetividade para o objetivo proposto, ser economicamente viável, não apresentar perigo para a saúde do consumidor, não volatilizar durante o processo e, não deve ser extraído por líquidos com os quais a matriz polimérica venha a entrar em contato, nem migrar para esses produtos (MACHADO, 1997).

2.7.1 ESTABILIZANTES EM POLÍMEROS

Os estabilizantes em polímeros são usados para aumentar a resistência da resina e do processamento funcionando como um estabilizante de processo. Sua principal função é aumentar a vida útil de uma resina ou de um produto acabado. Segundo Paoli (2004), os estabilizantes devem possuir características tais como: estabilidade térmica e ao ultravioleta permanecendo ativo na massa polimérica o maior tempo possível e, para isso, tem que ser estável por si mesmo; baixa ou nenhuma toxidez, além de não ser extraído pelo material embalado; apresentar na forma de pós ou líquidos e ter fácil mistura ao plástico fundido; baixa volatilidade quando incorporados aos polímeros a alta temperatura, devido ao polietileno tereftalato possuir temperatura de processamento de aproximadamente 300 °C; não devem proporcionar cor ao material polimérico.

Segundo Dexter (1983), as 2-hidroxibenzofenonas e 2-(2'-hidroxifenil)benzotriazóis podem formar complexos coloridos com íons metálicos como Co^{+2} , Zn^{+2} e Cd^{+2} , entretanto, tais formações podem ser suprimidas em grande extensão por substituintes volumosos que impeçam estericamente o grupo fenólico. Desta forma, o 2-(2'-hidroxi-3',5'-di-terc-amilfenil)benzotriazol é menos susceptível à descoloração na presença de íons metálicos do que o 2-(2'-hidroxi-5'-metilfenil)benzotriazol.

Os estabilizantes são necessários, pois sem a presença destes podem ocorrer processos de degradação iniciados por processos térmicos, luz UV, efeitos mecânicos, cisalhamento, radiação de alta energia, e ataque químico (PAOLI, 2004).

2.7.2 ESTABILIZANTES CONTRA A RADIAÇÃO ULTRAVIOLETA (UV)

Os estabilizantes contra radiação UV são substâncias orgânicas específicas usados com o objetivo de retardar as reações químicas iniciadas pela incidência de radiação UV artificial sobre a superfície de materiais poliméricos em geral (PAOLI, 2004).

O sol emite radiação eletromagnética com comprimento de onda na faixa do raio X até o infra-vermelho. A atmosfera da Terra, particularmente o ozônio da estratosfera, absorve as radiações altamente energéticas de baixo comprimento de onda e apenas radiação com

comprimento de onda maior que 290nm alcança a superfície da Terra. Embora apenas uma quantidade relativamente pequena da energia solar esteja na região do UV (290-400nm), a mesma é responsável pela maioria das degradações fotoquimicamente induzidas.

Segundo Dexter (1983), as reações de degradação são iniciadas porque a quantidade de energia dos fótons encontrados na região do UV é suficiente para exceder a energia de dissociação de ligações covalentes de materiais poliméricos (Tabela 4).

Tabela 4. Energias de radiações de diferentes comprimentos de onda na região do UV e energias de ligação das ligações típicas em polímeros.

Comprimento de onda (nm)	Energia (KJ/Einstein)	Tipo de ligação	Energia de ligação (KJ/mol)
200	418	C-H	356-418
300	398	C-C	314-335
		C-O	314-335
350	339	C-Cl	293-335
400	297	C-N	251-272

Fonte: DEXTER, 1983.

A absorção de radiação eletromagnética pelas resinas está relacionada à sua estrutura. Hidrocarbonetos saturados não absorvem radiação eletromagnética em comprimento de onda acima de 250 nm. Já na presença de duplas ligações (cromóforos) a absorção ocorre em comprimentos de onda maiores, sendo pronunciado para duplas ligações entre átomos de carbono e heteroátomos. Assim, compostos carbonílicos absorvem acima de 290 nm (GUGUMUS, 1993).

Radiações de comprimento de onda maior que 290 nm também induzem a degradação de polímeros que não contém cromóforos em suas estruturas. Isso é causado por traços de impurezas resultantes da produção dos polímeros, tais como coadjuvantes de processo, corantes, ou por produtos de oxidação dos polímeros (GUGUMUS, 1993; DEXTER, 1983).

Os grupos cromóforos absorvem energia da radiação UV passando para o estado excitado. Essa absorção pode ser responsável pela quebra de ligações químicas e formação de

radicais que provocam reações em cadeia. Assim, como na presença de oxigênio os polímeros irão simultaneamente sofrer oxidação e fotoxidação, sendo difícil distinguir processos de oxidação induzidos por radiação eletromagnética (fotoquímicos) daqueles induzidos pelo calor (GUGUMUS, 1993).

A iniciação da fotoxidação pode ser retardada por aditivos que funcionam por mecanismos fotofísicos como os absorvedores de radiação UV, e por supressores de cromóforos fotoexcitados. Os principais fatores a serem considerados na escolha de um absorvedor de UV são: poder de proteção, estado físico, tamanho da partícula, estabilidade térmica, possibilidade de interação com outros aditivos e cargas, volatilidade, toxicidade quando incorporado às embalagens e sua capacidade de migração, além da compatibilidade com o material plástico considerado (MACHADO, 1997).

2.7.2.1 ABSORVEDORES DE ULTRAVIOLETA (UV)

Os estabilizantes fotoestabilizantes ou absorvedores de UV são específicos para retardar as reações químicas iniciadas pela incidência de radiação UV sobre a superfície de materiais poliméricos. Entretanto, o grau de proteção promovido pela embalagem depende de suas propriedades de transmissão de luz, que, por sua vez, depende da estrutura química do material (ESPINOZA-ATENCIA e FARIA, 1994).

Um recurso existente para se reduzir a transmissão de luz através de materiais plásticos é a utilização de absorvedores de luz UV, substâncias incolores (ou quase), que podem ser adicionadas ao material de embalagem (PASCALL et al, 1995). Os absorvedores de UV mais utilizados pertencem às classes químicas das benzofenonas e dos benzotriazóis. Além dessas classes, os salicilatos, os cianoacrilatos, os hidroxibenzoatos e os oxalanilídeos também absorvem parte da radiação UV (Figura 14).

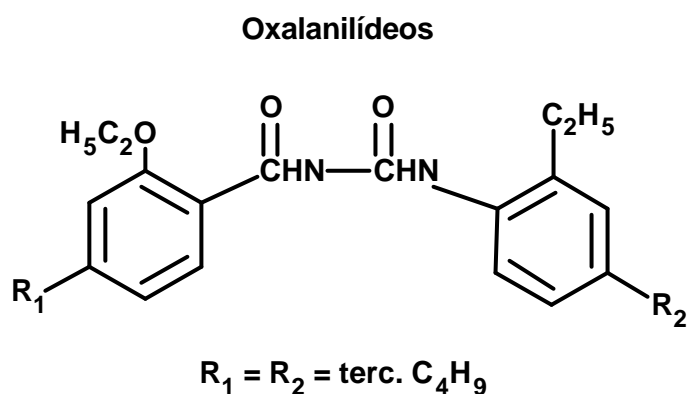
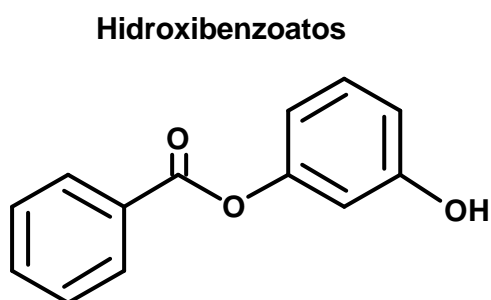
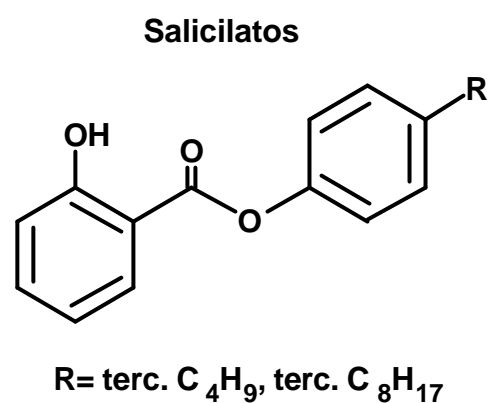
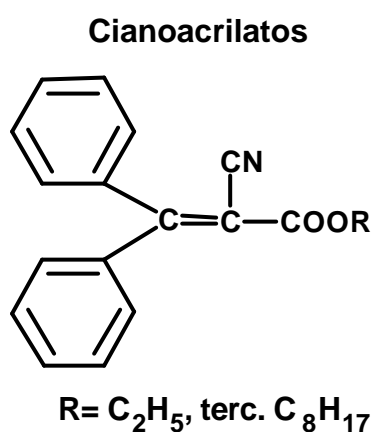
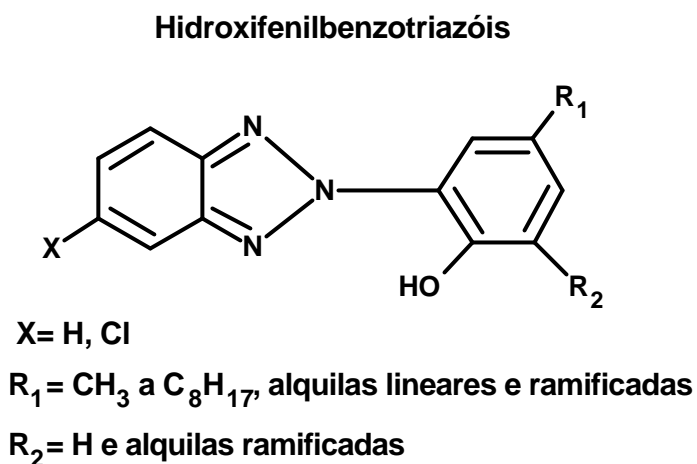
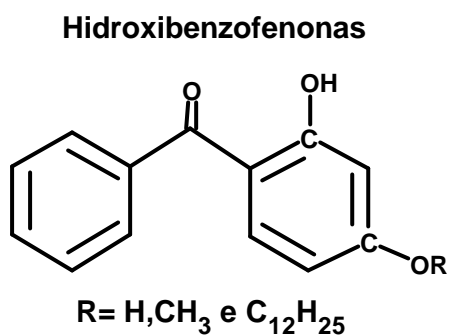


Figura 14. Estrutura química de absorvedores de radiação UV (DEXTER, 1983, GUGUMUS, 1993)

O polietileno tereftalato (PET) absorve raios UV situados abaixo de 300 nm. Um dos absorvedores de UV mais utilizado em PET é o Tinuvin 234 (Figura 15), que tem a

designação química de 2-(2-hidroxi-3,5 di (metil benzil) fenil benzotriazol. Seu uso é permitido na concentração de até 0,5 % (SCULLY e GHIGGINO, 1995, BRASIL, 1999).

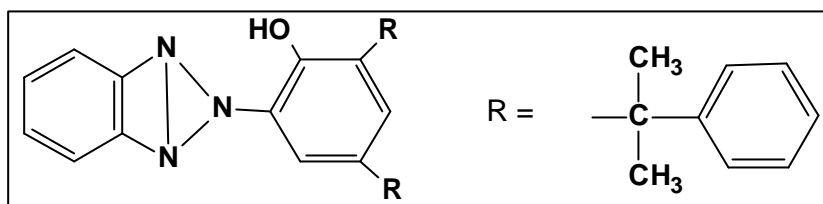


Figura 15. Estrutura química do Tinuvin 234

2-(2-hidroxi-3,5 di (metil benzil) fenil benzotriazol

Seu mecanismo de ação baseia-se em absorção de radiação UV e dissipação da energia de uma forma que não resulte em fotossensibilização, pois muito menos energia atinge os grupos cromóforos no substrato e por estes compostos serem muito estáveis à radiação, mesmo por tempo de exposição prolongado (GUGUMUS, 1993). Isso ocorre através da absorção da energia luminosa na região do ultravioleta e a dissipação em forma de energia térmica por meio de reações químicas que regeneram o absorvedor. Tal processo envolve um mecanismo ceto-enólico das estruturas tautoméricas (Figura 16 A).

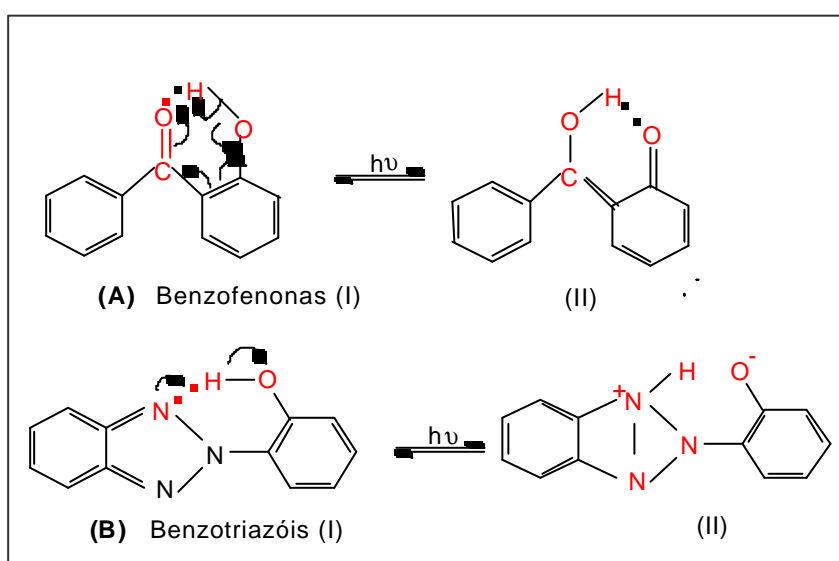


Figura 16. Mecanismos de rearranjo das moléculas do benzofenona e benzotriazóis (SCULLY e GHIGGINO, 1995).

Sob exposição à radiação, (I) é transformado em enol (II), o qual retorna à sua forma inicial (I) com perda de energia térmica para o meio, devido à relação de tautomeria dos compostos.

Os hidroxifenilbenzotriazóis dissipam a energia absorvida de maneira análoga às hidrobenzofenomas (Figura 16 A). Entretanto, segundo Carlsson et al., (1972) apud Machado, 1997, os hidroxifenilbenzotriazóis atuam exclusivamente como absorvedores de radiação UV, enquanto que as hidroxibenzofenonas conferem estabilidade adicional através de transferência de energia.

2.8 AVALIAÇÃO DA ESTABILIDADE DE ÓLEOS E GORDURAS

Existem vários métodos disponíveis para determinar a oxidação de lipídios em óleos. A escolha é influenciada por dois critérios: a sensibilidade do teste em relação às mudanças oxidativas e sua correlação com avaliação sensorial, tendo em vista a importância desta análise, uma vez que a rancidez se caracteriza por alterações sensoriais e é a principal consequência da oxidação (SHAHIDI, 1995; JACKSON, 1981; ROSSEL, 1983; WARNER, 1985).

Pela razão dos testes sensoriais serem demorados e caros, além de terem baixa reprodutibilidade, muitos métodos objetivos têm sido utilizados (SATTAR et al, 1976; GRAY, 1985). Estes, apesar de não predizerem a qualidade sensorial de óleos, podem ser úteis se correlacionados à avaliação sensorial; ou seja, o critério decisivo para a avaliação da adequabilidade de um método é a sua correlação com a percepção sensorial de sabores e odores relacionados a rancidez (MIN, 1981; GRAY, 1985).

Desta forma, os métodos usados podem ser objetivos ou subjetivos e estes são determinados através das alterações químicas, físicas e sensoriais de um óleo durante a oxidação. É muito comum utilizar uma combinação de métodos para avaliar os produtos primários e secundários das reações oxidativas em óleos e gorduras, porém, os resultados devem ser comparados com a percepção sensorial e a aceitabilidade do produto (SHAHIDI, 1995).

As técnicas analíticas para avaliar o estágio de oxidação são classificadas em métodos estáticos, os quais medem o grau de oxidação em um certo período do tempo, e métodos dinâmicos, no quais o óleo é submetido a um envelhecimento acelerado (GROMPONE e PAGANO, 2000).

2.8.1 MÉTODOS PARA AVALIAR ESTADO OXIDATIVO

2.8.1.1 ÍNDICE DE PERÓXIDO (IP)

O índice de peróxido é um método clássico para determinação dos hidroperóxidos (produtos primários da oxidação). Podem ser quantificados baseados em duas de suas propriedades: a de liberar iodo a partir de iodeto de potássio, ou a de oxidar íons Fe^{2+} a Fe^{3+} (AOCS, 2000). O método mais utilizado é o iodométrico e baseia-se na medida do iodo (I_2) produzido por oxidação do iodeto de potássio (KI) pelos hidroperóxidos presentes no óleo (HAHM e MIN, 1995). O índice de peróxido é geralmente expresso em termos de miliequivalentes de O_2 por kilograma do óleo (AOCS, 2000).

As principais fontes de erro do método são a absorção de I_2 pelas ligações duplas e a liberação de I_2 do KI pelo O_2 atmosférico. Além disso, os produtos medidos são muito instáveis e o método é bastante sensível a temperatura ambiente (GRAY, 1985).

Óleos que foram recém refinados devem ter o índice de peróxido próximo de zero; óleos que foram estocados por algum período, podem apresentar índice de peróxido menor ou igual a 2,5 meq/kg (BRASIL, 1999). Entretanto, antes desses índices serem detectados pode-se ocorrer problemas sensoriais de odor e sabor (ROSSEL, 1983).

O índice de peróxido é o método mais comum para determinar o estado oxidativo de um óleo; entretanto, seu uso se limita aos estágios iniciais da oxidação, já que quantifica produtos primários da reação, e quanto maior o índice de peróxido inicial do óleo, mais instável às reações de oxidação (HAHM e MIN, 1995). Entretanto, segundo ROSSEL (1983), é uma boa medida de avaliação da qualidade de óleos, e um método sensível a alterações oxidativas e de alta correlação com a estabilidade sensorial do produto (SATTAR et al., 1976; WARNER e NELSEN, 1996).

Quinteiro e Vianni (1995) estudaram a estabilidade oxidativa de óleo de soja bruto, degomado, refinado e reclarificado e, concluíram que a utilização do índice de peróxido e dienos conjugados no monitoramento da estabilidade proporcionam informações mais precisas sobre o desenvolvimento do mecanismo autoxidativo, do que cada um isoladamente.

Segundo Capella et al. (1981), a análise simultânea de três parâmetros físico-químicos fornece um quadro bastante satisfatório do estado de oxidação do produto, sendo o índice de peróxido um desses parâmetros.

2.8.1.2 ÍNDICE DE ACIDEZ

Índice de acidez pode ser definido como a quantidade em mg de hidróxido de potássio necessária para neutralizar os ácidos graxos livres em 1 grama da amostra de óleo em análise (AOCS, 2000). A acidez de um óleo ou gordura decorre da hidrólise parcial dos glicerídeos sendo acelerada pelo aquecimento e pela luz. Como a rancidez é quase sempre acompanhada pela formação de ácidos graxos livres, o índice de acidez é uma variável intimamente relacionada com a natureza e a qualidade da matéria-prima, com a qualidade e o grau de pureza do óleo ou gordura, com o processamento e, principalmente, com as condições de conservação do óleo (ROSSEL, 1986). De acordo com Minstry e Min (1987) o óleo de soja com teores de ácidos graxos livres de 0,5 % reagem rapidamente com o oxigênio do espaço livre.

2.8.1.3 DETERMINAÇÃO DE DIENOS E TRIENOS CONJUGADOS POR ESPECTROFOTOMETRIA

Quando os ácidos linoléico e linolênico são oxidados eles formam hidroperóxidos, e as duplas ligações dos óleos se tornam conjugadas. O mecanismo envolve a subtração do hidrogênio alicíclico, seguida pela migração da dupla ligação, resultando em dienos conjugados, os quais demonstram uma absorção intensa a 232 nm. Da mesma forma que os trienos, demonstram uma absorção a 268 nm e 270 nm (GRAY, 1985; AOCS, 2000).

O óleo é dissolvido no solvente específico e a extinção da solução é então determinada no comprimento de onda específico usando como referência o próprio solvente. Essa absorção é expressa como extinção específica $E_{1\text{cm}}^{1\%}$ (extinção da solução de 1 % da solução do óleo em um solvente específico, numa espessura de 1cm) convencionalmente indicado por K (AOCS, 2000).

Segundo Espinoza-Atencia e Faria (1994), a medida da percentagem de ácidos dienóicos conjugados é um método alternativo para monitorar estudos sobre a oxidação de óleos, apresentando correlação satisfatória com índices de peróxido. Durante as etapas iniciais de autooxidação de ácidos graxos polinsaturados, o aumento de peróxidos ocorre paralelo ao incremento na absorção de UV pelos dienos conjugados, sendo útil a medida do valor de dienos conjugados, na avaliação da oxidação lipídica (CHAN e COXON, 1987 apud HILST 1999).

Wanasundara et al (1995) encontraram uma boa correlação entre dienos conjugados e o índice de peróxido em estudo sobre a estabilidade de óleo de soja ($r = 0,989$) e óleo de canola ($r = 0,997$) quando submetidos à estocagem a 65 °C no escuro.

O grau de mudança na absorbância só tem boa correlação com o grau de oxidação nos primeiros estágios (NAWAR, 1985). Segundo White (1995), como o método mede produtos primários da oxidação, seu valor se correlaciona bem com o índice de peróxido. Entretanto, os resultados obtidos por Hilst (1999), indicam baixa correlação linear entre o índice de peróxido e a extinção específica ($r = 0,31 - 0,50$), além de baixos coeficientes de correlação entre a medida de extinção específica e a avaliação sensorial ($r = 0,53 - 0,78$).

Hahm e Min (1995) correlacionaram o índice de peróxido com a extinção específica a 233 nm (dienes conjugados), obtendo um valor de correlação de 0,99. Foram realizados testes de correlação entre índice de peróxido e avaliação sensorial, para diferentes produtos, tendo-se obtido valores de r de até 0,99.

2.8.2 MÉTODOS PARA AVALIAR ESTABILIDADE

Esses métodos visam medir a habilidade do óleo em resistir à oxidação, podendo ser relacionado com a vida de prateleira (SLAEETER, 1985 apud HILST 1999).

2.8.2.1 ÍNDICE DE ESTABILIDADE DE ÓLEOS (OIL STABILITY INDEX – OSI)

A estabilidade de um óleo ou gordura frente a oxidação pode ser determinada automaticamente a partir de equipamentos disponíveis comercialmente (Rancimat ou Omnion Instrument). O método monitora os compostos voláteis produzidos a partir de uma amostra de óleo aquecida sob aeração constante. Os voláteis produzidos por vários óleos são compostos principalmente de ácido fórmico e ácido acético. Os voláteis são retirados em água, e sua taxa de formação é monitorada com base em alterações na condutividade elétrica da solução (AKOH, 1994; WAN, 1995).

2.8.3 ANÁLISE SENSORIAL

A avaliação sensorial dos alimentos é uma função primária do homem que, desde sua infância, de forma consciente ou não, aceita ou rejeita os alimentos de acordo com a sensação que experimenta ao observá-lo ou ao ingeri-lo. A análise sensorial é o método mais importante para estudos de qualidade e estabilidade de óleos, porque nenhum teste instrumental ou químico pode substituir os receptores sensoriais humanos (WARNER, 1985).

Os sabores percebidos em óleos comestíveis e gorduras são detectados mais abundantemente pelo sistema olfatório que pelos receptores bucais, isso porque o aroma e o odor de um produto é detectado quando seus voláteis entram na cavidade nasal e são percebidos pelo sistema olfatório (JACKSON, 1985).

Os métodos objetivos medem fator indicativo da oxidação, como produtos de decomposição, mas apenas a avaliação sensorial quantifica a percepção total de intensidade de sabor ou de qualidade, sendo imprescindível na determinação da oxidação de lipídios. A

principal limitação dos testes sensoriais é a sua baixa reprodutibilidade em comparação com métodos objetivos, limitação esta que pode ser reduzida por meio de treinamento dos avaliadores e controle das condições testes (JAKSON, 1981; WARNER, 1985).

A AOCS (2000) sugere dois métodos de avaliação de sabor - segundo uma escala de intensidade ou uma escala de qualidade. A escala de intensidade foi desenvolvida para avaliar a intensidade geral de sabor de óleos que sejam processados para ter o mínimo sabor possível, como o de soja, enquanto a de qualidade é indicada para óleos que tenham sabores distintos e desejáveis, como o de oliva ou amendoim (WARNER E NELSEN, 1996). A análise sensorial de óleos, usada como medida analítica, deve ser feita por uma equipe selecionada, demonstrando capacidade em detectar e quantificar diferenças entre amostras (JACKSON, 1981).

O odor em óleos, como em outros alimentos, pode ser detectado mais facilmente quando o óleo está morno. O procedimento usual em análise sensorial destes produtos é oferecê-los, primeiramente, para sentir seu odor e, depois provar a amostra. O desenvolvimento do odor adequado é alcançado através do aquecimento da amostra a 45 °C. O aquecimento pode ser feito em estufas ou bloco de alumínio eletricamente aquecido. O tamanho adequado de cada amostra a ser servida deve ser no mínimo de 10 mL em béquero de vidro cobertos com vidro de relógio ou papel alumínio (EVANS, 1955 apud HILST, 1999).

Em estudo realizado por Warner e Nelsen (1996), a regressão linear feita sobre os dados obtidos indicou um alto coeficiente de correlação ($r = 0,99$) entre o índice de peróxido e medidas sensoriais de intensidade de sabor, para óleo de soja.

Min (1981) observou coeficientes de correlação de 0,98, 0,90 e 0,96, entre análise sensorial de qualidade e análise por CG, respectivamente, para óleos de soja, de milho e óleo hidrogenado de soja.

3 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ABEPET – Associação Brasileira de Fabricantes de Embalagens PET. **Tudo o que você precisa saber sobre PET**. Disponível em <<http://www.abepet.com.br>>. Acesso em 03 de janeiro 2004.

ABIOVE – ASSOCIAÇÃO DAS INDÚSTRIAS BRASILEIRAS DE ÓLEOS VEGETAIS. **Informativo Abiove**. Disponível em: <<http://www.abiove.com.br>>. Acesso em: 02 de janeiro 2004.

ALCOA. **Embalagens plásticas**. Disponível em <<http://www.alcoa.com.br>>. Acesso em 03 de Janeiro 2004.

ALLEN, J. C.; HAMILTON, R. J. **Rancidity in Foods**. London: Applied Science, 1997. 199 p.

AKOH, Casimir C. Oxidative Stability of Fat Substitutes and Vegetable Oils by the Oxidative Stability Index Method. **Journal of the American Oil Chemists'**, v. 71, n. 2, p. 211-216, fev 1994.

AOCS – **Official Methods and Recommended Practices of the American Oil Chemists Society**. Washington, 2000.

ARRUDA, Carmem Silvia. **Efeito da Concentração de Oxigênio na Estabilidade Oxidativa do Óleo de Soja em Garrafas PET (Polietileno Tereftalato)**. Campo Grande, 2002. Dissertação (Mestre em Química) – Centro de Ciências Exatas e Tecnologia, Universidade Federal de Mato Grosso do Sul, 111p.

AZEREDO, H. M. C. de. **Maximização da Estabilidade Oxidativa de Óleo de Soja Acondicionado em Garrafas Plásticas**. Campinas, 2001. Tese (Doutor em Engenharia de Alimentos) – Faculdade de Engenharia de Alimentos. 130 p.

BELITZ, H.D. e GROSCH, W. **Food Chemistry**. Berlin, Springer Verlag, p.128-198, 1986.

BRASIL. Agência Nacional de Vigilância Sanitária – Ministério da Saúde. Resolução nº 105, de 19 de Maio de 1999. **Disposições gerais para embalagens e equipamentos**

plásticos em contato com alimentos. Brasília: Diário Oficial da União, 1999(a). Anexo III.

BRASIL. Agência Nacional de Vigilância Sanitária – Ministério da Saúde. Resolução nº 482, de 23 de setembro de 1999. **Regulamento técnico para fixação de identidade e qualidade de óleos e gorduras vegetais.** Brasília: Diário Oficial da União, 1999(b). Anexo 7.

BRASIL. Ministério da Agricultura, do Abastecimento e da Reforma Agrária. Portaria nº 795, de 15/12/93. **Características físico-químicas de óleo de soja.** Brasília, 1993.

BRAVO, C.A. Silica refining: environmental, economic and quality benefits, In: 6º Congresso E Exposição Latinoamericano Sobre Processamento De Óleos E Gorduras, 1995, Campinas. **Anais.** Campinas, SP: editado por Barrera-Arellano, D.; Regitano, M.A.B. e Gonçalves, L.A.G., p.107-113, 1994.

BRADLEY, G.; MIN, D. B. Singlet Oxygen Oxidation of Foods. **Critical Reviews in Food Science and Nutrition** v. 31, n. 3, p. 211-236, 1992.

BUCK, D.F. Antioxidants. In: SMITH, J. (Ed.) **Food additive user's handbook.** London: Blackie Academic e Professional, 1991. p. 1-46.

CAPELLA, P; et al., Problemi di conservazione delle sostanze grasse. **La Rivista Italiana delle Sostanze Grasse**, Milão, v. 58, n. 3, p. 119-124, 1981.

CHAN, H.W.S.; COXON, D.T.; PEERS, K.E.; PRICE, K.R. Oxidative reactions of unsaturated lipids. **Food Chemistry**, v. 9, n. 1, p. 21-34, set 1982.

CHAN, H.W.-S. The mechanism of autoxidation. In: CHAN, H.W.-S. **Autoxidation of insaturated lipids.** London: Academic Press Inc., 1987. p. 1-16.

CHARRIER, J.M. **Polymeric materials and processing.** Plastics, elastomers and composites. Munich: Hanser Publishers, 1990.

COLTRO, L. et al., Evaluation of a UV Absorber Added to PET Bottles for Edible Oil Packaging. **Packaging Technology and Science**, v. 16, p. 15-20, 2003.

DATAMARK. Disponível em <<http://www.datamark.com.br>>. Acesso em 10 de fevereiro 2004.

DE MARTINO, Denise Berto. Embalagens do próximo milênio: inovação com alto valor agregado. **Óleos e Grãos**. São Bernardo do Campo, São Paulo, ano X, n. 55, p. 18-23, jan/fev 1999.

DEXTEX, M. **UV stabilizers**. **Encyclopedia of chemical technology**, New York: Wiley – Interscience, 1983, p. 615-627.

DOMENE, O. L. Migração de aditivos de embalagens flexíveis para alimentos. **Boletim da SBCTA**, Campinas, v.16, n.1, p.17-27, jan/mar, 1982.

DUARTE, G. M. B. **Determinação do limiar de detecção absoluto e avaliação dos níveis residuais de acetaldeído em águas minerais acondicionadas em garrafas de polietileno tereftalato (PET)**. Campinas, 2001. Dissertação Mestre em Tecnologia de Alimentos – Faculdade de Engenharia de Alimentos, Universidade Estadual de Campinas.

DUGAN, L. Lipids. In: FENEMA, O.R. (ed). **Principles of food science**. New York: Marcel Dekker, v.1, p.161-238, 1985.

ERICKSON, D.R. Practical handbook of soy oil processing and utilization. **Champaign, IL: American Soybean Association**, p. 7-13, 1995.

ERICKSON, D.R.; LIST, G.R. Storage, handling and stabilization of edible fats and oils. In: APPLEWHITE, T.H. **Bailey's industrial oil and fat products**. New York: John Wiley, v.3, p.273-310, 1985.

ESPINOZA-ATENCIA, E. J.; FARIA, J. A. F. Fotoxidação de óleos comestíveis em embalagens plásticas transparentes. **Óleos e Grãos**, ano IV, n. 19, p. 44-51, jul/ago 1994.

EVANS, J. C.; KODALI, D. R.; ADDIS, P.B. Optimal Tocopherol Concentrations to Inhibit Soybean Oil Oxidation . **Journal of the American Oil Chemists' Society**, v.79, n. 1, p. 47-51, 2002.

FARIA, J.A.F. **Estabilidade de alimentos em embalagens plásticas**. Campinas: Universidade Estadual de Campinas, 1990. 230 p.

FARIA, J.A.F. Antioxidantes e estabilidade de óleos comestíveis. **Óleos e Grãos**, ano V, n. 20, p. 32-34, set/out 1994.

FERNANDES, M. H. C., GARCIA, E. E. C., PADULA, M. **Migração de components de embalagens plásticas para alimentos**. Campinas: Centro de Tecnologia de Embalagem de Alimentos- CETEA, ITAL/SBCTA. 1987.

FERRARI, R.A. **Avaliação de componentes minoritários de óleos vegetais nos processos tecnológicos**. Campinas, 160p., 1997. Tese (Doutor em tecnologia de alimentos) – Faculdade de Engenharia de Alimentos. Universidade Estadual de Campinas.

FRANKEL, E.N. Lipid oxidation. **Progress in Lipid Research**, v. 19, n. 1, p. 1-22, jan 1980.

FRANKEL, E.N. Chemistry of autoxidation: mechanism, products and flavor significance. In: MIN, D.B.; SMOUSE, T.H. (Eds.). **Flavor chemistry of fats and oils**. American Oil Chemists' Society, p.1-37, 1985.

GARCIA, W. F. Aceite de soya: producción nacional e internacional exportación, consumo e industrialización. **Aceites y Grasas**, p. 272-274.

GRAVANI, R.B. Food deterioration and spoilage caused by light. **Dairy, Food and Environmental Sanitation**, v. 6, n. 1, p. 22-23, jan 1986.

GRAY, J.I. Measurement of lipid oxidation. **Journal of the American Oil Chemists' Society**, v.55, p.539, 1981.

GRAY, J. I. Simple chemical and physycal methods for measuring flavor quality of fats and oils. In: MIN, D.B.; SMOUSE, T.H. (Eds.) **Flavor chemistry of fats and oils**. American Oil Chemists' Society, 1985.p. 223-239.

GROMPONE, M.A.; PAGANO, T. Oxidative Stability Index. **International Workshop on fats, oils and oilseeds analysis**, nov, 2000.

GUGUMUS, F. Light stabilizers for thermoplastics. In: GACHTER, R; MULLER, H. (Eds.). **Plastics additives handbook**. Munich: Hanser Publishers, 1993. p. 97-192.

GUPTA, M.K. Processing to improve soybean oil quality. **Inform**, Champaign, v. 4, n. 11, p. 1267-1272, 1993.

GUPTA, M.K. Oil Quality Improvement Through Processing. In: O'Brien, R. D.; FARR, W. E.; WAN, P. J. (Eds). Introduction to Fats and Oils Technology. 2 ed. American Oil Chemists' Society. 2000. p. 371-382.

HAHM, T. S.; MIN, D. B. Analyses of peroxide values and headspace oxygen. In: WARNER, K. W.; ESKIN, N.A.M. (Eds.) **Methods to assess quality and stability of oils and fat-containing foods**. Champain: AOCS Press, 1995. p. 146-158.

HAMILTON, R. J. The Chemistry of Rancidity in Foods. In: ALLEN, J. C.; HAMILTON, R. J. (Eds.) **Rancidity in Foods**. Essex: Applied Science Publishers Ltda., 1983, p. 1-20.

HAMILTON, R.J.; KALU, C.; PRISK, E.; PADLEY, F.B.; PIERCE, H. Chemistry of free radicals in lipids. **Food Chemistry**, v. 60, n. 2, p. 193-199, out 1997.

HILST, M. A. S. **Avaliação da Estabilidade de óleo de soja acondicionado em latas e na embalagem Tetra Brik**. Campinas, 1999. 101p. Dissertação Mestre em Tecnologia de Alimentos – Faculdade de Engenharia de Alimentos, Universidade Estadual de Campinas.

JACKSON, H. W. Techniques of flavor and odor evaluation of soy oil. **Journal of the American Oil Chemists' Society**, v. 58, n. 3, p. 227-231, mar 1981.

JACKSON, H. W. Oil flavor quality assessment. In: APPLEWRITE, T. H. **Bailey's Industrial oil and fat products**. New York: John Wiley, 1985, v. 3, p. 243-272.

KAREL, M. Packaging protection for oxygen-sensitive products. **Food Technology**, v. 28, n. 8, p. 50-60, ago 1974.

LABUZA, T.P. Kinetics of lipid oxidation in foods. **CRC Critical Reviews in Food Technology**, v. 2, p.355-405, 1971.

LABUZA, T.P. **Shelf-life dating of foods**. Westport: Food e Nutrition Press, Inc. 1982. 500 p.

LEO, D.A. Effect of packaging on oil product quality. **Journal of the American Oil Chemists' Society**, v. 60, n. 2, p. 253A-254A, fev 1983.

LOVE, J. Factors affecting lipid oxidation - metal catalysts and chelators. In: MIN, D.B.; SMOUSE, T.H. (Eds.) **Flavor chemistry of fats and oils**. American Oil Chemist's Society, 1985. p. 61-78.

MACHADO, M.C.M.S.T. **Absorvedores de radiação ultravioleta em embalagens plásticas e em óleos vegetais: metodologia analítica e estudo de migração**. Campinas, 1997. Tese (Doutor em Ciências de Alimentos) – Faculdade de Engenharia de Alimentos. UNICAMP, Campinas, Brasil. 123p.

MIN, D. B. Correlation of sensory evaluation and instrumental gas chromatographic analyses of edible oils. **Journal of Food Science**, v. 46, n. 5, p. 1453-1456, set/out 1981.

MISTRY, B. S.; MIN, D. B. Oxidized flavor compounds in edible oils. In: CHARALAMBAOUS, G. (Ed.) **Off-flavors in food and beverages**. Elsevier Science Publishers, 1992. p. 171-209.

MISTRY, B. S.; MIN, D. B. Effects of fatty acids on the oxidative stability of soybean oil. **Journal Food Science**, Chicago, v. 52, p. 831-832, 1987.

NAWAR, W. Lipids. In: FENNEMA, O. R. (Ed.). **Food Chemistry**. New York, Marcel Dekker Inc., 1985. p. 139-244.

O'BRIEN, R.D. **Fats and oils – Formulating and processing for applications**. Lancaster, Pennsylvania: Technomic, p.130-150, p.550-650, 1998.

OSHIMA, K.; ANJOS, C. A. R. Fatores que afetam as propriedades físico-mecânicas e de barreira da embalagem soprada de PET. In: **Seminário sobre Embalagens de PET para Alimentos e Bebidas**. Campinas: Instituto de Tecnologia de Alimentos, 1989, 160 p.

O USO da embalagem adequada aumenta as vendas de óleos comestíveis. **Óleos e Grãos**, ano V, n. 20, p. 22-29, set/out 1994.

PASCALL et al. Decreasing lipid oxidation in soybean oil by a UV absorber in the packaging material. **Journal of Food Science**, v. 60, n. 5, p. 1116-1119, set/out 1995.

PAOLI, M. A. de. **Estabilizantes**. Disponível em: <<http://www.abpol.com.br>>. Acesso em: 02 de janeiro 2004.

PATTERSON, H.B.W. **Bleaching and purifying fats and oils: theory and practice.** Champaign, IL: AOCS Press, p.242-289, 1992.

PEREIRA, D.A.; JABONKLA, F.H.; SZPIZ, R.R.; LAGO, R.C.A. e CABRAL, C. Study of twenty principal soybean varieties cultivated in Brazil with respect to quantity and quality of oil. **Proceedings/Anais International Meeting on Fats and Oils Technology – Symposium and Exhibition** Universidade Estadual de Campinas, p.147-149, 1991.

POKORNÝ, J. Major factors affecting the autoxidation of lipids. In: CHAN, H.W.-S. (Ed.) **Autoxidation of unsaturated lipids.** London: Academic Press Inc., 1987. p. 141-206.

QUINTEIRO, L. M. C.; VIANNI, R. Características e estabilidade de óleos de soja. **Ciência e Tecnologia de Alimentos**, v. 15, n. 1, p. 29-36, jan/jun 1995.

ROSSEL, J. B. Measurement of rancidity. In: ALLEN, J. C.; HAMILTON, R. J. **Rancidity in Foods.** London: Applied Science, 1983. p. 21-45.

ROSSEL, J. B. Classical Analysis of Oils and Fats. In: HAMILTON, R. J.; ROSSEL, J. B. **Analysis of Oils and Fats** London: Elsevier, 1986. p. 34-37.

SCULLY, A. D.; GHIGGINO, K. P. Ultrafast processes in photoirradiated polymers and polymer additives. In: ALLEN, N. S. et al. (Eds.) **Current trends in polymer photochemistry.** New York: Ellis Horwood, 1995. p. 219-237.

SATTAR, A.; DEMAN, J. M.; ALEXANDER, J. C. Stability of Edible Oils and Fats to Fluorescent Light Irradiation. **Journal of the American Oil Chemists' Society**, v. 53, July, p. 473-477, 1976.

SHAHIDI, F. Stability of fats and oils. In: LATIN AMERICAN CONGRESS AND EXHIBITION ON FATS AND OILS PROCESSING. **Proceedings...** Campinas: FEA – UNICAMP, 1995, p. 47-54.

SHERWIN, E.R. Oxidation and antioxidants in fat and oil processing. **Journal of the American Oil Chemists' Society**. 55 (11): p. 809-815, 1978.

SHERWIN, E.R. Synthetic antioxidants for fats and oils. In: MIN, D.B.; SMOUSE, T.H. (Eds.) **Flavor chemistry of fats and oils.** American Oil Chemists' Society, 1985. p. 155-173.

STRECKER et al. Aceite de maiz. Antecedentes, composicion, procesamiento, refinación, utilización y aspectos nutricionales. **Aceites y Grasas**, v. 29, p. 507-527, 1997.

WAN, P. J. Accelerated stability methods. In: WARNER, K. W.; ESKIN, N.A.M. (Eds.) **Methods to assess quality and stability of oils and fat-containing foods**. Champain: AOCS Press, 1995, p. 179-189.

WANASUNDARA, U. N.; SHAHIDI, F.; JABLONSKI, C. R. Comparison of Standard and NMR methodologies for assessment of oxidative stability of canola and soybean oils. **Food Chemistry**, Oxford, v. 52, n.3, p. 249-253, 1995.

WARNER, K. Sensory evaluation of flavor quality of oils. In: MIN, D.B.; SMOUSE, T.H. (Eds.) **Flavor chemistry of fats and oils**. Champain: American Oil Chemists' Society, 1985. p. 207-221.

WARNER, K.; NELSEN, T. AOCS Collaborative Study on Sensory and Volatile Compound Analyses of Vegetable Oils. **Journal of the American Oil Chemists' Society**, v. 73, n. 2, p.157-166, 1996.

WRITE, P. J. Conjugated diene, anisidine value, and carbonyl value analyses. In: WARNER, K. W.; ESKIN, N. A. M. (Eds.) **Methods to assess quality and stability of oils and fat-containing foods**. Champain: American Oil Chemists' Society. 1995. p. 159-178.

WONG, D.W.S. **Mechanism and theory in food chemistry**. New York: Van Nostrand Reinhold, 1989.

3 CAPÍTULO 2

RESULTADOS: ARTIGO 1. ESTABILIDADE OXIDATIVA DE ÓLEO DE SOJA EMBALADO EM GARRAFAS DE POLIETILENO TEREFTALATO (PET) COM DIFERENTES CONCENTRAÇÕES DE ABSORVEDOR DE ULTRAVIOLETA TINUVIN 234

Márcia A. de Oliveira ALVES¹; Carmen S. ARRUDA²; Paulo J. OGLIARI¹; Elza M. MEINERT¹; Evanilda TEIXEIRA¹; Daniel BARRERA-ARELANO³; Jane M. BLOCK¹.

Artigo submetido à publicação na Revista Grasas Y Aceites, Sevilla – Espanha.

ESTABILIDADE OXIDATIVA DE ÓLEO DE SOJA EMBALADO EM GARRAFAS DE POLIETILENO TEREFALATO (PET) COM DIFERENTES CONCENTRAÇÕES DE ABSORVEDOR DE ULTRAVIOLETA TINUVIN 234

Márcia Aurelina de Oliveira ALVES¹; Carmen Silvia ARRUDA²; Paulo José OGLIARI¹; Elza Maria MEINERT¹; Evanilda TEIXEIRA¹; Daniel BARRERA-ARELANO³; Jane Mara BLOCK^{1*}.

1 Centro de Ciências Agrárias, Departamento de Tecnologia de Alimentos, UFSC – Florianópolis – SC, Brasil. 2 Archer Daniel Midland (ADM), Unidade Campo Grande – MS – Brasil. 3 Faculdade de Engenharia de Alimentos, Departamento de Tecnologia de Alimentos – Unicamp, Campinas - SP, Brasil.

Resumo

No presente trabalho foi investigado a estabilidade oxidativa do óleo de soja embalado em garrafas PET contendo 0, 0.12 % e 0.22 % de absorvedor de UV (Tinuvin 234). O óleo, mantido a temperatura ambiente (25 °C) sob luz fluorescente (634 lux), foi monitorado durante 6 meses através do índice de peróxido (IP), ácidos graxos livres (AGL), extinção específica a 232 e 270 nm (EE) e análise sensorial (AS) segundo normas AOCS. A análise de variância e de contraste entre os coeficientes lineares de cada tratamento indica que não houve diferença significativa ($p < 0,0001$) ao longo do período de armazenamento em relação a todas as determinações (IP, AGL, EE e AS). Os resultados indicam que a adição do absorvedor de ultravioleta (Tinuvin 234) em garrafas PET em concentrações de 0.12 % e 0.22 % não foi eficiente para retardar a deterioração do óleo exposto à luz fluorescente, quando comparados ao óleo de soja embalado em garrafas PET sem adição do Tinuvin 234.

Palavras chaves: Absorvedores, óleo de soja, estabilidade oxidativa, Tinuvin 234, vida útil.

* Correspondência autor: Rod Admar Gonzaga, 1346, CCA – Departamento Tecnologia de Alimentos, UFSC, Itacorubi, Florianópolis/SC-Brasil. CEP:88034-000. email: jmblock@cca.ufsc.br

OXIDATIVE STABILITY OF SOYBEAN OIL PACKAGED IN POLYETHYLENE TEREPHTHALATE (PET) BOTTLES WITH DIFFERENT CONCENTRATIONS OF ULTRAVIOLET ABSORBER TINUVIN 234

Abstract

In this study the oxidative stability of soybean oil packaged in PET bottles containing 0, 0.12 and 0.22 % UV absorber Tinuvin 234 was investigated. The oil, maintained at ambient temperature (25°C) under fluorescent light (634 lux), was monitored during a six month storage period, through the peroxide value (PV), free fatty acids (FFA), specific extinction (SE) at 232 and 270 nm and sensorial analysis (SA). According to the analysis of variance and the contrast between the linear coefficients of each treatment there was no significant difference ($p < 0.0001$) over the storage period in relation to all parameters analyzed (PV, FFA, SE, SA). The results indicated that the addition of Tinuvin 234 to PET packages at concentrations of 0.12 and 0.22 % did not significantly increase the stability of the oil exposed to fluorescent light, when compared to soybean oil packaged in PET without addition of Tinuvin 234.

Key Words: Absorbers, Oxidative Stability, Shelf Life, Soybean oil, Tinuvin 234

INTRODUÇÃO

Devido ao alto teor de ácidos graxos insaturados (67 %), o óleo de soja é muito susceptível a oxidação, ocasionando o desenvolvimento de odores e sabores estranhos (“off flavors”) (QUINTEIRO e VIANNI, 1995). Esta alteração, conhecida como rancidez oxidativa, consiste no ataque do oxigênio (atmosférico e dissolvido no óleo) a porção insaturada dos ácidos graxos presentes nos óleos e gorduras, sendo favorecida por altas temperaturas, incidência de luz e por presença de metais.

A rancidez oxidativa pode ocorrer através de dois mecanismos importantes: autooxidação e fotoxidação. A autooxidação envolve um processo autocatalítico de radicais livres e ocorre através de três etapas básicas: iniciação ou indução, propagação e terminação (HAMILTON, 1983; MISTRY e MIN, 1992; HAMILTON et al., 1997). Durante o processo oxidativo ocorre a formação de produtos secundários da oxidação tais como: aldeídos, álcoois e cetonas, responsáveis pelos sabores e odores desagradáveis (SHERWIN, 1978; GRAY, 1981; GRAY, 1985; FRANKEL, 1985).

O processo fotoquímico é iniciado pelos ácidos graxos insaturados que formam radicais livres pela ação da luz, principalmente radiação ultravioleta (UV). Após a iniciação, as reações acontecem de maneira semelhante ao processo autoxidativo. Quando o óleo é exposto à luz na presença de fotosensibilizadores como clorofila ou compostos heme (que contém Fe na sua composição), a energia é absorvida e transferida para o oxigênio triplete, transformando-o em singlete, muito mais reativo. O oxigênio singlete excitado adiciona-se a um dos carbonos da dupla ligação, alterando a posição da mesma e produzindo hidroperóxidos. A reação de fotoxidação ocorre 1500 vezes mais rápido que a autooxidação (NAWAR, 1985; WONG, 1989; BRADLEY e MIN, 1992; GUPTA, 2000).

O grau de proteção fornecido pelas embalagens depende da transmissão de luz e da estrutura química do material. O polietileno e o prolipropileno transmitem luz da faixa do ultravioleta ao visível (200-800 nm), sendo que o polietileno tereftalato (PET) absorve radiação UV nos comprimentos de onda abaixo de 300 nm (COLTRO et al., 2003). Até o final da década passada os óleos comestíveis no Brasil eram embalados em latas metálicas, porém devido a diversos fatores, atualmente cerca de 40 % dos óleos vegetais produzidos

são comercializados em garrafas de plástico, principalmente de polietileno tereftalato (PET) (DATAMARK, 2004), aumentando a exposição do óleo à luz e interferindo na estabilidade oxidativa do produto.

Com o objetivo de retardar as reações químicas iniciadas pela radiação UV, são adicionados absorvedores de UV as resinas plásticas (PASCALL et al., 1995). Um dos absorvedores de UV mais utilizados em PET é o 2-(2-hidroxi-3,5 di (metil benzil) fenil benzotriazol (Tinuvin 234). Seu mecanismo de ação se baseia na absorção da radiação UV e dissipação da energia, impedindo a fotossensibilização, sendo seu uso permitido no Brasil na concentração máxima de 0.5 % (GUGUMUS, 1987; SCULLY e CHIGGINO, 1995; BRASIL, 1999a).

Considerando os prejuízos tanto econômicos como nutricionais causados pela reação de oxidação e o aumento na utilização das embalagens plásticas no envase de óleos vegetais, torna-se necessário determinar a estabilidade oxidativa dos óleos neste tipo de embalagem, assim como o papel dos absorvedores de luz UV. Desta forma, o objetivo do presente trabalho foi verificar a eficiência do absorvedor de UV Tinuvin 234 nas concentrações de 0 %, 0.12 % e 0.22 % sob a estabilidade oxidativa do óleo de soja embalado em garrafas PET durante 180 dias a 25 °C e com exposição à luz fluorescente, simulando as condições de armazenamento em supermercados.

MATERIAL E MÉTODOS

Matéria-prima: óleo de soja refinado, produzido e envasado em escala industrial pela ADM (Archer Daniel Midland), Unidade de Campo Grande – MS – Brasil, adicionado de 30 ppm de TBHQ e 30 ppm de ácido cítrico.

Embalagens: garrafas plásticas de polietileno tereftalato (PET) com 22g de peso e capacidade para 900 mL, fornecidas pela Petropar Embalagens S.A (São Paulo, Brasil) contendo três diferentes concentrações do absorvedor de ultravioleta (Tinuvin 234): sem absorvedor de UV (tratamento 1); 0.12 % do absorvedor de UV (tratamento 2) e 0.22 % de absorvedor de UV (tratamento 3). Após o envase do óleo, as embalagens foram fechadas com tampas plásticas de polietileno de alta densidade e sem lacre interno.

Transmissão de luz das garrafas PET

A transmissão da luz foi determinada em pedaços (10 x 40 mm) de PET retirados do ombro, corpo e base das garrafas utilizando um espectrofotômetro UV-Visível da Perkin-Elmer, com velocidade de varredura de 120 nm/min, entre 200 e 700 nm de acordo com metodologia descrita por Alves (1998).

Condições de armazenamento

As amostras foram armazenadas em ambiente com temperatura (média = $24,7 \pm 2,04$ °C) e umidade relativa (média = $52,3 \pm 2,69$ %) do ar controladas diariamente, durante todo o período de armazenamento, utilizando um termo-higrômetro marca Templec. A intensidade fotométrica (634 lux) foi determinada com luxímetro digital Lutron, através de medida direta no local de armazenamento do óleo utilizando um ângulo de 180°C.

Procedimento experimental

O óleo de soja foi caracterizado através das seguintes determinações seguindo a metodologia oficial da American Oil Chemistry Society (AOCS, 2000): ácidos graxos livres (Ca 5a-40), índice de iodo (Cd 1b-87), índice de peróxido (Cd 8-53), cor Lovibond (Cc 13b-45), extinção específica a 232 e 270 nm (Ch 5-91), clorofila (Cc 13d-55), matéria insaponificável (Cd 3-25), sabões (Cc 17-79), umidade (Ca 2c-25), metais (Ca, Mg, Na, Fe, Cu e P) (Ca 20-99) e composição de ácidos graxos método Ce 1-91, utilizando cromatógrafo Hewlett Packard, Modelo HP6890A, equipado com detector de ionização de chama e ésteres metílicos obtidos de acordo com o método proposto por Hartman e Lago (1973). A estabilidade do óleo de soja foi monitorada através das determinações do índice de peróxido, ácidos graxos livres, extinção específica a 232 e 270 nm e análise sensorial. As análises foram realizadas após 30 dias no primeiro mês e a cada 15 dias até completar 6 meses (177 dias) de armazenamento.

Análise sensorial

Os testes sensoriais foram conduzidos no Laboratório de Análise Sensorial do Departamento de Tecnologia de Alimentos da Universidade Federal de Santa Catarina, Brasil. Entre quarenta (40) provadores inscritos, quinze (15) foram selecionados após realização de testes para reconhecimento de gostos e odores básicos (NBR 12806, 1993), testes triangulares e de escala (Meilgaard, 1987), realizados com óleos vegetais e derivados

com o objetivo de familiarizar os indivíduos com a escala que seria aplicada durante o experimento. Na última fase do treinamento, foram apresentados aos quinze julgadores pré-selecionados os padrões de referência de qualidade e intensidade dos atributos avaliados, de acordo com metodologia recomendada pela AOCS (Cg 2-83, 2000), para definição dos termos que seriam utilizados. Ao final de quatro sessões, a equipe de julgadores selecionou os atributos sensoriais descritos na Tabela 1.

Tabela 1. Atributos sensoriais do óleo de soja refinado a 45 °C em relação ao sabor e odor selecionados pela equipe de julgadores.

<i>Nota</i>	<i>Descrição</i>	<i>Definição</i>
9.0	Óleo bom, excelente, fluído e neutro	Sensação leve na boca, provocada pelo óleo durante a degustação com característica bem leve do produto
8.0	Amanteigado e/ou adocicado	Lembra castanha, nozes, manteiga boa, gosto doce na boca.
7.0	Afeiçoado	Grão de soja, feijão cozinhando, feijão cru
6.0	Herbáceo ou gramíneo	Cheiro de erva mate, grama recém cortada, “verde”, ácido e ardido
5.0	Oxidado	Óleo reutilizado, cheiro de pipoca, ferrugem, lata, ranço, fritura bem leve
4.0	Tinta	Lembra cheiro de tinta, ou fritura não muito velha, rancidez
3.0	Peixe	Lembra peixe, fritura velha, resíduo intenso de gordura

O treinamento relativo aos atributos de odor e sabor ocorreu em duas sessões semanais, durante sete meses. No final de sete meses de treinamento foram avaliados o poder descritivo e a reprodutibilidade de julgamentos de cada indivíduo, bem como o consenso dos julgamentos da equipe. Foram selecionados para compor a equipe final 9 julgadores que apresentaram repetibilidade e consenso entre as amostras ($p_{\text{repetibilidade}} > 0,05$) ($p_{\text{amostra}} < 0,30$), ou seja, julgadores que conseguiam reproduzir seus resultados ao nível de 95 %, bem como diferenciar as amostras. As análises foram realizadas a cada 15 dias em duas seções distintas, utilizando teste de qualidade geral, com escala estruturada de 9 cm e notas que variaram de 0-9 (Tabela 1). Aproximadamente 15 mL da amostra de cada tratamento eram servidos à temperatura de 45 ± 2 °C em copos de vidro de 50 mL cobertos com

alumínio e codificados com algarismos de três dígitos. A cada sessão foi realizada a análise de variância (Anova) e Teste de Tukey quando necessário, com nível de significância de 95 %.

Análise estatística

A análise estatística dos resultados foi realizada através do programa SAS versão 8.0 (2000). Análises de variância (Anova) e de regressão linear foram realizados para cada tratamento e entre os tratamentos ao longo do tempo e a correlação de Pearson foi determinada entre as variáveis.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Caracterização Inicial do óleo de soja

Na Tabela 2 podem ser observadas as características físico-químicas, teor de metais e a composição em ácidos graxos do óleo de soja utilizado. Os resultados obtidos para características como ácidos graxos livres, cor, índice de iodo, índice de peróxido, matéria insaponificável, sabões e umidade no óleo de soja utilizado, indicam um produto com processo de refino adequado, sendo que o óleo atende às especificações determinadas pela Agência Nacional de Vigilância Sanitária – Anvisa (BRASIL, 1999b) e pelo Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento (BRASIL, 1993).

Apesar de estar dentro dos padrões estabelecidos pela Legislação Brasileira (BRASIL, 1993; BRASIL 1999b), o índice de peróxido (0.67 meq/kg) pode ser considerado elevado, por tratar de um óleo recém desodorizado. Segundo Gupta (2000), o valor do índice de peróxido ideal para óleo de soja refinado é de 0 meq/kg, sendo o valor máximo permitido é de 0,5 meq/kg.

O valor obtido para ácidos graxos livres (0.02 %) está adequado, abaixo do valor considerado ideal que é menor que 0.03 %; porém o conteúdo de clorofila de 32 ppb é ligeiramente superior ao recomendado de 30 ppb (GUPTA, 2000). Segundo White (1992) concentrações de clorofila superiores a 50 ppb causam oxidação rápida do óleo na presença de luz. Com relação ao conteúdo de metais, os valores encontram-se abaixo dos recomendados pela Anvisa (Brasil, 1999b).

Tabela 2 – Características físico-químicas do óleo de soja.

<i>Parâmetro Avaliado</i>	<i>Valor</i>
Ácidos graxos livres (ácido oléico)	0.02 %
Concentração de Clorofila	32 ppb
Cor Lovibond (cubeta 5 ¼’')	7.0A/0.7V*
Extinção Específica (232 nm)	1.81
Índice de Iodo (Wijs)	126.4
Índice de Peróxido	0.67 meq/kg
Matéria Insaponificável	0.015 %
Ponto de Fumaça	240 °C
Sabões	0 ppm
Umidade	0.01 %
Metais	
Na	< 0.13 ppm
Mg	0.04 ppm
Cu	< 0.02 ppm
Ni	< 0.07 ppm
Fe	< 0.02 ppm
P	1.14 ppm
Ácidos graxos	
Palmítico C16:0	11.27
Esteárico C18:0	3.53
Oléico C18:1 cis 9	22.39
Oléico C18:1 cis 11	1.50
Linoléico C18:2 trans 9,12	0.98
Linoléico C18:2 cis 9,12	52.59
Linolênico C18:3 trans 9,12,15	1.32
Linolênico C18:3 cis 9,12,15	5.06
Araquídico C20:0	0.42
Saturados	15.92
Monoinsaturados	24.13
Polinsaturados	59.95

* A = Amarelo; V = vermelho.

Em relação a composição de ácidos graxos, o óleo apresentou composição característica de óleo de soja estando dentro das especificações determinadas pela legislação brasileira (BRASIL, 1999b) e de acordo com Pereira et al., (1991), que estudaram a composição em ácidos graxos de 20 variedades de soja cultivadas no Brasil.

Transmissão de luz nas garrafas de PET

Na Figura 1 pode ser observado o espectro de transmissão de luz nas garrafas PET com Tinuvin 234 (0 %, 0.12 % e 0.22 % - tratamentos 1, 2 e 3, respectivamente).

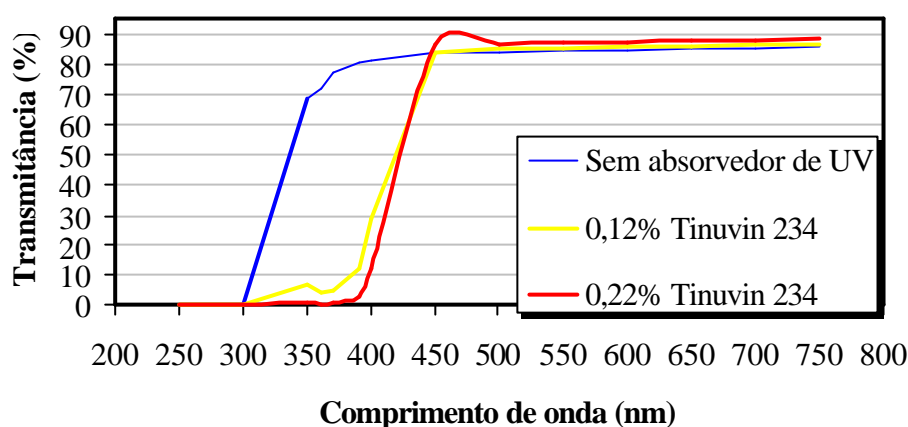


Figura 1. Transmissão de luz especular nas embalagens PET com 0.12 e 0.22% de Tinuvin 234.

Como é observado na Figura 1, a adição do absorvedor nas garrafas PET promove uma redução significativa na transmissão de luz UV, sem afetar a mesma na região visível. Com o aumento da concentração do absorvedor de 0.12 % para 0.22 % ocorre uma redução da transmitância do PET na faixa do UV de 94 % e 100 % respectivamente. Entretanto, a partir de 450 nm, o efeito das diferentes concentrações de Tinuvin 234 tende a aproximar-se de um limite máximo apresentando curvas de transmissão similares para todos os tratamentos (superiores a 80 %). Estes resultados são similares aos relatados por Azeredo (2001), que também observou em garrafas PET com diferentes concentrações de Tinuvin 234, transmissão de luz a partir de 400 nm, superiores a 80 %.

Sattar (1976) avaliou o efeito da irradiação da luz fluorescente (380-750 nm) na estabilidade de óleos vegetais e observou que a medida que o comprimento de onda aumenta, a oxidação dos óleos comestíveis aumenta significativamente.

Espinoza-Atencia (1995) estudou o efeito da adição do absorvedor de ultravioleta Tinuvin 326 na resina de PET e observou que o bloqueio das radiações nos comprimentos de onda inferiores a 455 nm, reduzia quase 50 % da energia ultravioleta no PET. O mesmo absorvedor foi testado por Coltro et al. (2003), que observaram diminuição de cerca de 90 % da transmissão de luz no comprimento de onda de 360 nm em embalagens PET com 0.008 % de Tinuvin 326, comparadas com aquelas sem o absorvedor.

Estabilidade do óleo de soja durante a estocagem

Na Tabela 3 podem ser observados os resultados obtidos para os parâmetros relacionados com a qualidade do óleo de soja embalado em garrafas PET e o efeito da adição de diferentes concentrações de absorvedor UV durante seis meses de armazenamento.

Tabela 3. Evolução dos parâmetros de qualidade do óleo de soja durante a estocagem em garrafas PET com concentrações de absorvedor de UV Tinuvin 234 de 0 %, 0.12 % e 0.22 % (T1, T2 e T3 respectivamente)*

<i>Tempo (dias)</i>	<i>Índice Peróxido (IP)</i>			<i>Extinção específica 232 nm</i>			<i>Extinção específica 270 nm</i>			<i>% Ácidos graxos livres (AGL)</i>			<i>Nota sensorial</i>		
	T1	T2	T3	T1	T2	T3	T1	T2	T3	T1	T2	T3	T1	T2	T3
30	1.70	1.76	1.65	1.82	1.82	1.81	1.22	1.20	1.19	0.03	0.04	0.04	8.81	9.00	8.94
44	1.98	2.08	1.90	1.94	1.97	1.88	1.25	1.25	1.20	0.04	0.04	0.04	8.56	8.61	8.78
58	1.76	1.72	1.89	2.01	1.99	1.91	1.26	1.21	1.20	0.05	0.06	0.05	8.39	8.56	8.44
72	1.79	1.72	1.83	2.03	2.01	2.00	1.28	1.23	1.21	0.06	0.06	0.06	7.92	7.89	7.94
86	1.70	1.77	1.67	2.09	2.03	2.01	1.29	1.28	1.27	0.07	0.07	0.07	7.58	7.86	7.64
100	2.00	1.91	2.20	2.10	2.05	2.02	1.30	1.29	1.27	0.08	0.07	0.08	7.39	7.50	7.53
114	2.22	1.98	1.86	2.15	2.06	2.02	1.31	1.30	1.30	0.09	0.09	0.10	6.72	6.81	7.17
128	2.25	2.05	2.06	2.17	2.07	2.07	1.36	1.32	1.31	0.10	0.10	0.10	6.69	6.78	7.08
142	1.93	2.06	2.04	2.18	2.08	2.08	1.38	1.32	1.32	0.11	0.11	0.12	6.64	6.72	6.94
156	2.18	2.20	2.09	2.22	2.10	2.08	1.41	1.37	1.35	0.12	0.12	0.12	5.53	5.69	5.59
170	2.44	2.37	2.42	2.35	2.31	2.31	1.49	1.48	1.44	0.13	0.13	0.13	5.09	5.16	5.28
177	2.40	2.34	2.22	2.54	2.46	2.43	1.55	1.54	1.50	0.13	0.13	0.13	5.06	4.91	5.03

* Resultados = média de duas repetições

Com relação ao índice de peróxido observou-se que após 6 meses de estocagem todos os tratamentos atenderam às especificações da Portaria N° 795/1993 (BRASIL, 1993) e da Anvisa que especificam um valor menor que 2.5 meq/kg, porém os julgadores detectaram alterações de odor e sabor com valores abaixo do estabelecido. De acordo com a análise de variância não houve diferença significativa ($p < 0,0001$) durante período de armazenamento entre os óleos de soja embalados em PET nas concentrações de Tinuvin 234 utilizadas (0 %, 0.12 % e 0.22 %).

A análise de regressão indicou que o índice de peróxido apresentou uma variação linear (IP 0 % = $1.5606 + 0.0044$ dias, $r^2 = 0.6764$; IP 0.12 % = $1.5933 + 0.0038$ dias, $r^2 = 0.6679$; IP 0.22 % = $1.5993 + 0.0036$ dias, $r^2 = 0.6155$) altamente significativa ($p < 0.0001$) durante a estocagem, sendo os coeficientes de correlação linear (r) de 0.82, 0.82 y 0.78, para os tratamentos 1, 2 e 3 respectivamente. Através da análise de contraste entre os tratamentos estudados foi possível concluir que não houve diferença significativa para o índice de peróxido durante o armazenamento ($p < 0.0001$ e $r^2 = 0.99$). Andersson e Lingnert (1999) trabalhando com óleo de açafrão observaram aumento linear do índice de peróxido durante 42 dias de armazenamento. Tawfik e Huyghebaert (1999) também constataram aumento significativo do índice de peróxido durante 60 dias de armazenamento em azeite de oliva embalado em PET. Espinoza-Atencia (1995) em estudo realizado sobre o comportamento de óleo de milho embalado em PET com diferentes concentrações de Tinuvin 326 verificou que a adição do absorvedor em níveis permitidos ($< 0,5$ %), não diminuiu significativamente ($p < 0,05$) o índice de peróxido do óleo, quando comparado com o óleo embalado sem adição de absorvedor. Pascall et al. (1995) avaliaram o efeito do Tinuvin 326 sobre a oxidação do óleo de soja em embalagens PET a 21 °C e observaram diferença significativa ($p < 0,01$) entre os índices de peróxido.

A oxidação dos lipídios, também pode ser acompanhada por alterações nas duplas ligações e formação de hidroperóxidos, que podem dar origem a compostos conjugados que absorvem radiação a 232-234 nm (dienos conjugados) ou a 268-270 nm (trienos conjugados) e que são quantificados através da análise denominada de coeficiente de extinção específica (GRAY, 1978).

Na Tabela 3 pode ser observada a evolução da extinção específica a 232 e 270 nm durante os seis meses de armazenamento. Os resultados mostram um aumento linear significativo ($p < 0.0001$ e $r = 0.93$; 0.87 e 0.90 e $r = 0.94$; 0.90 e 0.93) para dienos e trienos nos tratamentos 1, 2 e 3 respectivamente.

De acordo com a análise de contraste para o coeficiente de extinção específica, foi observado que não houve diferença significativa ($p < 0.0001$, $r = 0.99$) ao longo do tempo de armazenamento para os três tratamentos estudados tanto para a extinção específica a 232 quanto para 270 nm.

O efeito da radiação luminosa sobre os dienos conjugados no óleo de soja embalado em PET foi estudado por Espinoza-Atencia (1995) que observou aumento de dienos conjugados com o aumento da emissão de luz. De acordo com ST. Angello et al., (1975) o método de dienos conjugados pode ser utilizado como um indicador da autooxidação de lipídios, sozinho ou em combinação com o índice de peróxido.

Com relação aos resultados obtidos para ácidos graxos livres (Tabela 3), observou-se que após 6 meses de estocagem, os óleos de soja de todos os tratamentos atenderam as exigências da Anvisa ($< 0,3\%$) (BRASIL, 1999b).

Os ácidos graxos livres apresentaram aumento linear significativo para todos os tratamentos durante o armazenamento ($p < 0.0001$ e $r^2 = 0.99$). Estes resultados estão de acordo com os obtidos por Fujisaki et al. (2000), que observaram um aumento linear do índice de acidez durante o armazenamento do óleo de açafrão com diferentes concentrações de oxigênio (2, 4, 10 e 20 %). De acordo com a análise de variância e de contraste realizada para os três tratamentos estudados, o percentual de ácidos graxos livres não aumentou significativamente durante o período de armazenamento de 6 meses.

Análise Sensorial

Na Tabela 3 podem ser observados as médias das notas sensoriais dadas pelos nove julgadores. A análise dos dados (Anova) indicou que não houve diferença significativa entre os tratamentos ao longo do tempo de armazenamento. As equações de regressão e os coeficientes lineares de cada tratamento foram as seguintes:

Nota Sensorial 0 % = $9.3508 - 0.0237 \times \text{dias}$, $r = 0.9831$; Nota Sensorial 0.12 % = $9.5119 - 0.0245 \times \text{dias}$, $r = 0.9795$; Nota Sensorial 0.22 % = $9.5340 - 0.0240 \times \text{dias}$, $r = 0.9796$.

De acordo com os resultados obtidos foi observado uma redução da nota sensorial durante o armazenamento em todos os tratamentos. Em geral, as maiores notas foram observadas no óleo de soja embalado em PET com a maior concentração de Tinuvin 234, porém a diferença entre os tratamentos não foi significativa.

A análise de regressão linear indicou uma redução linear altamente significativo ($p < 0,0001$) das notas sensoriais ao longo do tempo de armazenamento em todos os tratamentos avaliados ($r^2 = 0,98$). A análise de contraste demonstrou que não houve diferença significativa ao nível de $p < 0,0001$ entre as concentrações do absorvedor de UV utilizadas e a nota sensorial obtida ao longo do tempo para os diferentes tratamentos.

De acordo com a especificação de qualidade para análise sensorial, a nota seis é a menor nota aceitável para o óleo de boa qualidade durante a vida útil do produto. Desta forma, os óleos estudados podem ser considerados fora do padrão a partir de 156 dias (5 meses) de fabricação, embora os teste físico-químicos ainda não tenham detectado alterações significativas.

Arruda (2002) analisando óleo de soja embalado em PET com diferentes concentrações de oxigênio no espaço livre observou que a nota sensorial diminuiu linearmente ao longo do tempo e que os julgadores foram capazes de detectar odores e sabores estranhos no óleo antes mesmo das análises físico-química serem detectadas. Azeredo (2003), em estudo realizado com óleo de soja embalado em PET, observou que o aumento da concentração de Tinuvin 234 de 0.05 para 0.15 % não aumentou significativamente a nota sensorial do óleo após seis meses de estocagem.

CORRELAÇÃO LINEAR ENTRE AS VARIÁVEIS FÍSICO-QUÍMICAS E SENSORIAIS

Na Tabela 4 pode ser observada a matriz de correlação linear entre as determinações físico-químicas de qualidade e a análise sensorial, durante o armazenamento do óleo de soja embalados em garrafas PET fabricadas com diferentes concentrações de Tinuvin 234 (0 %, 0.12 % e 0.22 %).

Tabela 4. Matriz de correlação linear entre as determinações físico-químicas e sensoriais.

	Peróxido	Nota sensorial	AGL	Extinção específica 232nm	Extinção específica 270nm
Índice de Peróxido	1.000				
Nota sensorial	-0.816	1.000			
Ácidos graxos livres (AGL)	0.788	-0.972	1.000		
Extinção específica 232nm	0.791	-0.909	0.856	1.000	
Extinção específica 270nm	0.825	-0.935	0.889	0.964	1.000

De acordo com os resultados obtidos pode ser observado uma correlação negativa altamente significativa ($p < 0,0001$) entre a análise sensorial e as determinações físico-químicas de qualidade. A extinção específica em ambos comprimentos de onda 232 nm e 270 nm e o percentual de ácidos graxos livres foram as determinações que apresentaram melhores correlações com os resultados sensoriais ($r = -0,909$; $-0,935$ e $0,972$ respectivamente). O coeficiente de correlação obtido para o índice de peróxido ($r = 0.816$) foram inferiores, porém satisfatórios.

O índice de peróxido apresentou correlação positiva altamente significativa ($p < 0,0001$) para extinção específica e acidez. White (1995), observou alta correlação entre o índice de peróxido e a extinção específica entre os óleos. Espinoza-Atencia (1995) avaliou óleos de soja embalados em PET, e encontrou coeficientes de correlação das notas sensoriais de -0.99 e 0.99 para extinção específica a 232 nm e índice de peróxido, respectivamente. Warner e Nelsen (1996), Arruda (2002) e Azeredo (2003) também encontraram altas correlações ($r = 0.98$) entre o índice de peróxido e análise sensorial, porém, Hilst (1999) e Azeredo (2001), reportaram baixa correlação entre extinção específica e análise sensorial em óleo de soja embalado em PET.

Liu e Write, (1992), estudaram a estabilidade de óleo de canola e de soja em processo de aquecimento e fritura e constataram que os dienos conjugados dos óleos aquecidos apresentaram alta correlação com o conteúdo inicial de ácidos graxos livres e com a avaliação sensorial. Wanasundara (1995) encontrou ótima correlação entre índice de

peróxido e dienos conjugados no óleo de soja ($r = 0,989$) e no óleo de canola ($r = 0,997$) submetidos a 65 °C e sem luz.

CONCLUSÕES

A utilização de garrafas PET com adição de 0.12 e 0.22 % do absorvedor de ultravioleta Tinuvin 234 não mostrou eficiente em retardar a deterioração ou aumentar a vida útil do óleo de soja refinado, quando foram armazenados a luz fluorescente e temperatura ambiente (25 °C) e comparados com as garrafas sem absorvedor.

A análise sensorial, durante o armazenamento do óleo de soja embalados em garrafas PET, mostrou ser mais eficiente em detectar problemas na qualidade do óleo de soja e definir sua vida útil que as determinações físico-químicas.

O óleo de soja apresentou uma vida-de-prateleira em torno de 150 dias, independente da concentração do absorvedor de UV (Tinuvin 234) utilizada.

Agradecimentos

Os autores agradecem a ADM do Brasil, Unidade Campo Grande-MS- Brasil pela matéria-prima e apoio recebido, a Petropar Embalagens S/A pelas embalagens cedidas e aos membros da equipe sensorial por sua valiosa colaboração.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ALVES, R. M. V; OLIVEIRA L. M. COLTRO, L. et al. **Ensaio para avaliação de embalagens plásticas rígidas**. CETEA/ITAL: Campinas, 1998; 224p.

ANDERSSON, K. e LINGNERT, H. Kinetic studies of oxygen dependence during initial lipid oxidation in rapeseed oil. **Journal of Food Science**, v. 64, n. 2, p. 262-266, 1999.

AOCS – **Official Methods and Recommended Practices of the American Oil Chemists Society**. Washington, 2000.

ARRUDA, Carmem Silvia. **Efeito da concentração de oxigênio na estabilidade oxidativa do óleo de soja em garrafas PET (Polietileno Tereftalato)**. Campo Grande, 2002. Dissertação (Mestre em Química) – Centro de Ciências Exatas e Tecnologia, Universidade Federal de Mato Grosso do Sul, 111p.

Associação Brasileira de Normas Técnicas – **ABNT. NBR 12806**. Análise sensorial de alimentos e bebidas. São Paulo: ABNT, 1993.

AZEREDO, H. M. C. de. **Maximização da estabilidade oxidativa de óleo de soja acondicionado em garrafas plásticas**. Campinas, 2001. Tese (Doutor em Engenharia de Alimentos) – Faculdade de Engenharia de Alimentos. 130 p.

AZEREDO, H. M. C. de. The Efficiency of TBHQ, b-carotene, citric acid, and Tinuvin 234 on the sensory stability of soybean oil packaged in PET Bottles. **Journal of Food Science**, v. 68, n. 1, p. 302-305, 2003.

BRADLEY, G.; MIN, D. B. Singlet oxygen oxidation of foods. **Critical Reviews in Food Science and Nutrition**, v. 31, n. 3, p. 211-236, 1992.

BRASIL. Ministério da Agricultura, do Abastecimento e da Reforma Agrária. Portaria nº 795, de 15/12/93. **Características físico-químicas de óleo de soja**. Brasília, 1993.

BRASIL. Agência Nacional de Vigilância Sanitária – Ministério da Saúde. Resolução nº 105, de 19 de Maio de 1999. **Disposições gerais para embalagens e equipamentos plásticos em contato com alimentos**. Brasília: Diário Oficial da União, 1999(a). Anexo III.

BRASIL. Agência Nacional de Vigilância Sanitária – Ministério da Saúde. Resolução nº 482, de 23 de setembro de 1999. **Regulamento técnico para fixação de identidade e qualidade de óleos e gorduras vegetais**. Brasília: Diário Oficial da União, 1999(b). Anexo 7.

COLTRO, L. et al., Evaluation of a UV absorber added to PET bottles for edible oil packaging. **Packaging Technology and Science**, v. 16, p. 15-20, 2003.

DATAMARK. Disponível em <<http://www.datamark.com.br>>. Acesso em 10 de fevereiro 2004.

ESPINOZA-ATENCIA, E. **Fotoxidação de óleos de soja e de milho acondicionados em embalagens plásticas**. Campinas, 1995. Tese (Doutor em Tecnologia de Alimentos) – Faculdade de Engenharia de Alimentos. UNICAMP, Campinas, Brasil. 150p.

FRANKEL, E. N. Chemistry of autoxidation: mechanism, products and flavor significance. In: MIN, D.B.; SMOUSE, T.H. (Eds.). **Flavor chemistry of fats and oils**. American Oil Chemists' Society, p.1-37, 1985.

FUJISAKI, M. et al. The effect of oxygen concentration on oxidative deterioration in heated high-oleic safflower oil. **Journal of the American Oil Chemists' Society**, Champaign, v. 77, n. 3, p. 231-234, 2000.

GRAY, J. I. Measurement of lipid oxidation: a review. **Journal of the American Oil Chemists' Society**, Champaign, v. 55, n. 6, p. 539-546, 1978.

GRAY, J. I. Measurement of lipid oxidation. **Journal of the American Oil Chemists' Society**, v.55, p.539, 1981.

GRAY, J. I. Simple chemical and physical methods for measuring flavor quality of fats and oils. In: MIN, D.B.; SMOUSE, T.H. (Eds.) **Flavor chemistry of fats and oils**. American Oil Chemists' Society, 1985.p. 223-239.

GUGUMUS, F. Light stabilizers for thermoplastics. In: GACHTER, R; MULLER, H. (Eds.). **Plastics additives handbook**. Munich: Hanser Publishers, 1987. p. 97-192.

GUPTA, M. K. Oil quality improvement through processing. In: O'Brien, R. D.; FARR, W. E.; WAN, P. J. (Eds) **Introduction to Fats and Oils Technology**. 2 ed. American Oil Chemists' Society. 2000. p. 371-382.

HAHM, T. S.; MIN, D. B. Analyses of peroxide values and headspace oxygen. In: WARNER, K. W.; ESKIN, N.A.M. (Eds.) **Methods to assess quality and stability of oils and fat-containing foods**. Champaign: AOCS Press, 1995. p. 146-158.

HAMILTON, R. J. The chemistry of rancidity in foods. In: ALLEN, J. C.; HAMILTON, R. J. (Eds.) **Rancidity in Foods**. Essex: Applied Science Publishers Ltda., 1983, p. 1-20.

HAMILTON, R. J.; KALU, C.; PRISK, E.; PADLEY, F. B.; PIERCE, H. Chemistry of free radicals in lipids. **Food Chemistry**, v. 60, n. 2, p. 193-199, out 1997.

HARTMAN, L.; LAGO, R. C. A. Rapid preparation of fatty acid methyl esters from lipids. **Laboratory Practice**, v. 22, n. 8, p. 475-476, 1973.

HILST, M. A. S. **Avaliação da estabilidade de óleo de soja acondicionado em latas e na embalagem Tetra Brik**. Campinas, 1999. 101p. Dissertação Mestre em Tecnologia de Alimentos – Faculdade de Engenharia de Alimentos, Universidade Estadual de Campinas.

LIU, H. R.; WRITE, P. J. High-temperature stability of soybean oils with altered fatty acid compositions. **Journal of the American Oil Chemists' Society**, v. 69, n. 6, p. 533-537, 1992.

MEILGAARD, M. C.; CIVILLE, G. V.; CARR, T. **Sensory evaluation techniques**. 2 ed. Boca Raton: CRC Press, 1987. 281 p.

MIN, D. B. e WEN, J. Effects of citric acid and iron levels on the flavor quality of oil. **Journal of Food Science**, v. 48, p. 791-864, 1983.

MISTRY, B. S.; MIN, D. B. Effects of fatty acids on the oxidative stability of soybean oil. **Journal Food Science**, Chicago, v. 52, p. 831-832, 1987.

MISTRY, B. S.; MIN, D. B. Oxidized flavor compounds in edible oils. In: CHARALAMBAOUS, G. (Ed.) **Off-flavors in food and beverages**. Elsevier Science Publishers, 1992. p. 171-209.

NAWAR, W. Lipids. In: FENNEMA, O. R. (Ed.). **Food Chemistry**. New York, Marcel Dekker Inc., 1985. p. 139-244.

PASCALL et al Decreasing lipid oxidation in soybean oil by a UV absorber in the packaging material. **Journal of Food Science**, v. 60, n. 5, p. 1116-1119, set/out 1995.

PEREIRA, D. A.; JABONKLA, F. H.; SZPIZ, R. R.; LAGO, R. C. A. e CABRAL, C. Study of twenty principal soybean varieties cultivated in Brazil with respect to quantity and quality of oil. **Proceedings/Anais International Meeting on Fats and Oils Technology – Symposium and Exhibition**. Universidade Estadual de Campinas, p.147-149, 1991.

QUINTEIRO, L. M. C.; VIANNI, R. Características e estabilidade de óleos de soja. **Ciência e Tecnologia de Alimentos**, v. 15, n. 1, p. 29-36, jan/jun 1995.

SAS versão 8.0, Institute Inc, Cary: USA, 2000.

SATTAR, A.; DEMAN, J. M.; ALEXANDER, J. C. Stability of edible oils and fats to fluorescent light irradiation. **Journal of the American Oil Chemists' Society**, v. 53, July, p. 473-477, 1976.

SCULLY, A. D.; GHIGGINO, K. P. Ultra fast processes in photo irradiated polymers and polymer additives. In: ALLEN, N. S. et al. (Eds.) **Current trends in polymer photochemistry**. New York: Ellis Harwood, 1995. p. 219-237.

SHERWIN, E. R. Oxidation and antioxidants in fat and oil processing. **Journal of the American Oil Chemists' Society**, v. 55, n. 11, p. 809-815, 1978.

ST. ANGELO, A. J.; ORY, R. L.; BROWN, L. E. Comparison of methods for determining peroxidation in processed whole peanut products. **Journal of the American Oil Chemists' Society**, v. 52, n. 2, p.34, 1975.

TAWFIK, M. S.; HUYGHEBAERT, A. Interaction of packaging materials and vegetable oils: oil stability. **Food Chemistry**, v. 64, p. 451-459, 1999.

WANASUNDARA, U. N.; SHAHIDI, F.; JABLONSKI, C. R. Comparison of standard and NMR methodologies for assessment of oxidative stability of canola and soybean oils. **Food Chemistry**, v. 52, n. 3, p. 249-253, 1995.

WARNER, K.; NELSEN, T. AOCS Collaborative study on sensory and volatile compound analyses of vegetable oils. **Journal of the American Oil Chemists' Society**, v. 73, n. 2, p.157-166, 1996.

WHITE, P. J. Conjugated diene, anisidine value, and carbonyl value analyses. In: WARNER, K. W.; ESKIN, N. A. M. (Eds). **Methods to assess quality and stability of oils and fat-containing foods**. Champaign: American Oil Chemists' Society. 1995. p. 159-178.

WONG, D. W. S. **Mechanism and theory in food chemistry**. New York: Van Nostrand Reinhold, 1989.

4 ANEXO: ARTIGO EM ESPANHOL

***ESTABILIDAD OXIDATIVA DEL ACEITE DE SOYA ENVASADO EN BOTELLAS
DE POLIETILENO TEREF TALATO (PET) CON DIFERENTES
CONCENTRACIONES DE ABSORBENTE DE ULTRAVIOLETA TINUVIN 234***

Márcia Aurelina de Oliveira ALVES¹; Carmen Silvia ARRUDA²; Paulo José OGLIARI¹;
Elza Maria MEINERT¹; Evanilda TEIXEIRA¹; Daniel BARRERA-ARELANO³; Jane
Mara BLOCK^{1*}.

1 Centro de Ciências Agrárias, Departamento de Tecnologia de Alimentos, UFSC – Florianópolis – SC, Brasil. 2 Archer Daniel Midland (ADM), Unidade Campo Grande – MS – Brasil. 3 Faculdade de Engenharia de Alimentos, Departamento de Tecnologia de Alimentos – Unicamp, Campinas - SP, Brasil.

* Correspondencia autor: Rod Admar Gonzaga, 1346, CCA – Departamento Tecnologia de Alimentos, UFSC, Itacorubi, Florianópolis/SC-Brasil. CEP:88034-000. email: jmblock@cca.ufsc.br

***ESTABILIDAD OXIDATIVA DEL ACEITE DE SOYA ENVASADO EN BOTELLAS
DE POLIETILENO TEREF TALATO (PET) CON DIFERENTES
CONCENTRACIONES DE ABSORBENTE DE ULTRAVIOLETA TINUVIN 234***

Resumen

En este trabajo la estabilidad oxidativa del aceite de soya envasado en botellas PET con 0, 0.12 y 0.22% de absorbente de UV Tinuvin 234 fue investigado. El aceite, almacenado con luz fluorescente (634 lux) y temperatura ambiente (25°C), fue monitorado durante 6 meses con índice de peróxido (IP), ácidos grasos libres (AGL), coeficiente de extinción (EE) específica a 232 e 270 nm y evaluación sensorial (ES). El análisis de varianza y de contraste entre los coeficientes lineales de cada tratamiento indica que no existe diferencia significativa ($p < 0.0001$) durante el almacenamiento en relación a todas las determinaciones (IP, AGL, EE y ES). Los resultados indican que la adición del Tinuvin 234 en las botellas PET en las concentraciones de 0.12 y 0.22% no fue eficiente para retardar la deterioración del aceite expuesto a la luz fluorescente, cuando se compara con aceite soya envasado en PET sin adición de Tinuvin 234.

Palabras clave: Absorbentes, Aceite de soya, Estabilidad Oxidativa, Tinuvin 234, Vida Útil

***OXIDATIVE STABILITY OF SOYBEAN OIL PACKAGED IN POLYETHYLENE
TEREPHTHALATE (PET) BOTTLES WITH DIFFERENT CONCENTRATIONS OF
ULTRAVIOLET ABSORBER TINUVIN 234***

Abstract

In this study the oxidative stability of soybean oil packaged in PET bottles containing 0, 0.12 and 0.22% UV absorber Tinuvin 234 was investigated. The oil, maintained at ambient temperature (25°C) under fluorescent light (634 lux), was monitored during a six month storage period, through the peroxide value (PV), free fatty acids (FFA), specific extinction (SE) at 232 and 270nm and sensorial analysis (SA). According to the analysis of variance and the contrast between the linear coefficients of each treatment there was no significant difference ($p < 0.0001$) over the storage period in relation to all parameters analyzed (PV, FFA, SE, SA). The results indicated that the addition of Tinuvin 234 to PET packages at concentrations of 0.12 and 0.22% did not significantly increase the stability of the oil exposed to fluorescent light, when compared to soybean oil packaged in PET without addition of Tinuvin 234.

Key Words: Absorbers, Oxidative Stability, Shelf Life, Soybean oil, Tinuvin 234

INTRODUCCIÓN

Por su alto contenido de ácidos grasos insaturados (67%), el aceite de soya se oxida fácilmente, ocasionando el desarrollo de olores y sabores extraños (“off flavors”). Esta alteración, conocida como rancidez oxidativa, consiste en el ataque del oxígeno (atmosférico o disuelto en el aceite) a la porción insaturada de los ácidos grasos presentes en los aceites y grasas, siendo favorecida por altas temperaturas, incidencia de luz y por la presencia de metales.

La rancidez oxidativa puede ocurrir de acuerdo a dos mecanismos importantes: Autoxidación y Fotoxidación. La autoxidación es un proceso auto catalítico de radicales libres en el cual se pueden distinguir tres etapas básicas: Iniciación o inducción, propagación y terminación (Hamilton, 1983; Mistry & Min, 1992; Hamilton et al., 1997). Durante el proceso oxidativa existe la formación de productos secundarios de la oxidación como: aldehídos, alcoholes y cetonas, responsables por los sabores y olores desagradables (Sherwin, 1978; Gray, 1981; Gray, 1985; Frankel, 1985).

El proceso fotoquímico es iniciado a partir de los ácidos grasos insaturados que forman radicales libres por acción de la luz, principalmente radiación ultravioleta (UV). Después de la iniciación, las reacciones se desarrollan de manera semejante al proceso autoxidativo. Cuando el aceite es expuesto a la luz la presencia de fotosensibilizadores como la clorofila o compuestos heme (que contienen Fe), la energía es absorbida y transferida al oxígeno “triplet”, transformándolo en “singlet” mucho más reactivo. El oxígeno “singlet” se adiciona a uno de los carbonos del doble enlace, alterando la posición del mismo y produciendo hidroperóxidos. La reacción de fotoxidación tiene una velocidad 1500 veces más rápida que la autoxidación (Bradley & Min, 1992; Nawar, 1985; Wong, 1989; Gupta, 2000).

El grado de protección previsto para los envases depende de la transmisión de luz y de la estructura química del material. El polietileno y el polipropileno transmiten la luz desde la banda ultravioleta a las visíbles (200-800 nm), y el polietileno del tereftalato (PET) absorbe la radiación UV en las longitudes de onda abajo de 300 nm (Coltro et al., 2003). Hasta finales de la década pasada, los aceites comestibles en Brasil eran envasados en latas metálicas, pero debido a diversos factores, actualmente, más de la mitad de estos aceites son comercializados en botellas de plástico, principalmente de polietileno tereftalato (PET) (Datamark, 2004), aumentando la exposición del aceite a la luz y modificando la estabilidad oxidativa del producto.

Con el objetivo de retardar las reacciones químicas iniciadas por la radiación UV, comúnmente son adicionados estabilizadores o absorbentes de UV a las resinas plásticas (Pascall et al., 1995). Uno de los absorbentes de UV más utilizados en PET es el 2-(2-hidroxi-3,5 di (metil benzil) fenil benzotriazol (Tinuvin 234). Su mecanismo de acción se basa en la absorción de la radiación UV y la disipación de su energía, impidiendo la foto sensibilización, siendo su uso permitido en Brasil en la concentración máxima de 0.5 % (Gugumus, 1987; Scully & Chigginio, 1995; Brasil, 1999a).

Dados los efectos importantes, tanto económicos como nutricionales causados por la reacción de oxidación y el aumento en la utilización de envases plásticos, se torna necesario determinar la estabilidad oxidativa de los aceites en este tipo de envase, así como el papel de los absorbentes de luz UV. El objetivo de este trabajo de investigación es verificar la eficiencia del absorbente UV Tinuvin 234 en concentración de 0%, 0.12% e 0.22% sobre la estabilidad oxidativa del aceite de soya envasado en botellas PET durante 180 días a 25 °C con exposición a la luz fluorescente, simulando condiciones de almacenamiento en supermercados.

MATERIALES Y MÉTODOS

Materia prima: Aceite de soya refinado, producido y envasado a escala industrial por la empresa ADM (Archer Daniels Midland), Unidad de Campo Grande – MS – Brasil, adicionado con 30 ppm de TBHQ y 30 ppm de ácido cítrico.

Envases: Botellas plásticas de polietileno tereftalato (PET) con 22g de peso y capacidad para 900 mL, donadas por Petropar Embalagens S.A (São Paulo, Brasil), fabricadas con tres diferentes concentraciones del absorbente de ultravioleta Tinuvin 234: sin absorbente de UV (tratamiento 1); 0.12% de absorbente (tratamiento 2) y 0.22% de absorbente (tratamiento 3). Después de envasado el aceite, las botellas fueron cerradas con tapas plásticas de polietileno de alta densidad sin lacre interno.

Transmisión de la luz en las botellas PET: La transmisión de la luz fue determinada en pedazos (10 x 40 mm) de PET retirados del hombro, cuerpo y base de las botellas, utilizando un espectrofotómetro UV-Visible marca Perkin-Elmer, con una velocidad de barrido de 120nm/min entre 200 y 700nm de acuerdo con la metodología descrita por Alves (1998).

Condiciones de Almacenamiento: Las muestras fueron almacenadas en un ambiente con temperatura (media = $24,7 \pm 2,04$ °C) y humedad relativa (media = $52,3 \pm 2,69\%$) del aire controladas diariamente, durante todo el período del experimento, utilizando un termo hidrómetro marca Templec. La intensidad fotométrica (634 lux) fue determinada con un lucímetro digital Lutron a través de la medida directa en el local del almacenamiento del aceite a un ángulo de 180°C.

PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL

El aceite de soya fue caracterizado a través de las siguientes determinaciones, siguiendo la metodología oficial de la American Oil Chemist's Society (AOCS, 2000): Ácidos grasos libres (Ca 5a-40), Índice de Yodo (Cd 1b-87), Índice de Peróxido (Cd 8-53), Color Lovibond (Cc 13b-45), Extinción Específica a 232 y 270 nm (Ch 5-91), Clorofila (Cc 13d-55), Materia insaponificable (Cd 3-25), Jabones (Cc 17-79), Humedad (Ca 2c-25), Metales (Ca, Mg, Na, Fe, Cu y P) (Ca 20-99). y composición en ácidos grasos, método Ce 1-91 utilizando un cromatógrafo Hewlett Packard, modelo HP6890A, equipado con detector de ionización y los ésteres metílicos preparados según Hartman & Lago (1973). La estabilidad del aceite de soya fue acompañada por las determinaciones del Índice de Peróxido, Ácidos grasos libres, Extinción Específica a 232 y 270 nm y Análisis Sensorial. Las determinaciones fueron realizadas a los 30 días en el primer mes y a cada 15 días hasta completar 6 meses (177 días) de almacenamiento.

Análisis sensorial

Las pruebas sensoriales fueron realizadas en el Laboratorio de Análisis Sensorial del Departamento de Tecnología de Alimentos de la Universidad Federal de Santa Catarina, Brasil. Entre 40 degustadores inscritos, 15 fueron seleccionados después de un entrenamiento para reconocimiento de sabor y olores básicos (NBR 12806, 1993) y pruebas triangulares y de escala (Meilgaard, 1987), realizados con aceites vegetales y derivados con el objetivo de familiarizarlos con las muestras y la escala. En la última fase del entrenamiento fueron presentados a los quince degustadores los patrones de referencia de calidad e intensidad de los atributos evaluados, de acuerdo con la metodología recomendada por la AOCS (Cg 2-83, 2000), para definir los términos que serían utilizados. Al final de cuatro sesiones, el equipo de degustadores seleccionó los atributos sensoriales

descritos en la Tabla I. El entrenamiento relativo a los atributos de olor y sabor fue hecho en dos sesiones semanales, durante siete meses. Al final de los siete meses fueron evaluados el poder discriminador y la reproducibilidad de evaluación de cada degustador, así como el consenso de las evaluaciones del equipo. Fueron seleccionados para formar parte del equipo final, 9 degustadores que presentaron repetibilidad y consenso ($p_{\text{repetibilidad}} > 0.05$ y $p_{\text{muestra}} < 0.30$), o sea, degustadores que conseguían reproducir sus resultados a un nivel de 95%, así como diferenciar las muestras. Las análisis fueron realizadas a cada 15 días en dos secciones distintas, utilizando prueba de calidad general, con una escala estructurada de 9 cm y notas que variaron de 0-9 (Tabla I). Aproximadamente 15 mL de la muestra de cada tratamiento fue servida a una temperatura de $45 \pm 2^\circ\text{C}$ en vasos de vidrio de 50 mL cubiertos con aluminio y codificados con algoritmos de tres dígitos. A cada sección fue realizada un análisis de variación (Anova) y Teste de Tukey cuando fue necesario, con nivel de significancia de 95%.

Análisis estadístico

El análisis estadístico de los resultados fue realizado a través del programa SAS versión 8.0. Análisis de varianza (Anova) y regresión lineal fue realizado para cada tratamiento y entre los tratamientos con respecto al tiempo y la correlación de Pearson fue determinada para las variables.

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Caracterización Inicial del Aceite de Soya

En la Tabla II se muestran las características físico-químicas, el contenido de metales y la composición en ácidos grasos de aceite de soya utilizado.

Los resultados obtenidos en las características como ácidos grasos libres, color, índice de yodo, índice de peróxido, materia insaponificable, jabones y humedad del aceite de soya utilizado, indican un producto y proceso de refinación adecuados, siendo que el aceite cumple o esta dentro de las especificaciones determinadas por la Agencia Nacional de Vigilancia Sanitária – ANVISA (Brasil, 1999b) y del Ministério de la Agricultura, Pecuaria e Abastecimiento (Brasil, 1993).

A pesar de que el aceite esta dentro de los patrones establecidos por la Legislación Brasileña (Brasil, 1993; Brasil 1999b), el índice de peróxido de 0.67meq/kg puede ser considerado elevado, por tratarse de un aceite recién desodorizado. Según Gupta (2000), el valor del índice de peróxido ideal para el aceite de soya refinado es de 0 meq/kg, siendo el valor máximo aceptable el de 0.5 meq/kg.

El valor obtenido para ácidos grasos libres (0.02%) es adecuado, pues esta por debajo del considerado ideal que es menor que 0.03%; pero el contenido de clorofila de 32 ppb es ligeramente superior al recomendado de 30 ppb (Gupta, 2000). Según White (2000) concentraciones de clorofila superiores a 50 ppb causan oxidación rápida del aceite en presencia de luz. Con relación al contenido de metales, los valores se encuentran por debajo de los recomendados por la Anvisa (Brasil, 1999).

En relación a la composición de ácidos grasos, el aceite muestra una composición característica de aceites de soya está dentro de las especificaciones determinadas por la legislación brasileña (Brasil, 1999b) y de acuerdo con Pereira et al., (1991), que estudiaron la composición de ácidos grasos de 20 variedades de soya cultivadas en Brasil.

Transmisión de la luz en las botellas PET

En la Figura 1 se muestra el espectro de transmisión de la luz en las botellas PET con Tinuvin 234 (0%, 0.12% e 0.22% - tratamientos 1, 2 e 3, respectivamente).

Como es observado en la Figura 1, la adición del absorbente en las botellas PET ocasiona una reducción significativa de la transmisión de luz UV, sin afectar la misma en la región visible. Con el aumento de la concentración del absorbente de 0.12% para 0.22 ocurre una reducción de la transmitancia del PET en la región ultravioleta de 94% y 100% respectivamente. Entretanto, a partir de 450 nm el efecto de las diferentes concentraciones de Tinuvin 234 tiende a aproximarse al límite máximo, presentando curvas de transmisión similares para todos los tratamientos (superiores al 80%). Estos resultados son iguales a los reportados por Azeredo (2001), quién también observó, en botellas PET con diferentes concentraciones de Tinuvin 234, transmisión de luz a partir de 400 nm, superiores a 80%.

Sattar (1976) evaluó el efecto de la irradiación de la luz fluorescente (380-750 nm) en la estabilidad de aceites vegetales y observó que a medida que la longitud de onda también aumentó, la oxidación de aceites comestibles aumentó perceptiblemente.

Espinoza-Atencia (1995) reportó que el bloqueo por absorbentes de la radiación en longitudes de onda inferiores a 455nm reduce casi 50% de la energía UV en PET. El mismo absorbente fue aplicado por Coltro et al. (2003) observando una reducción de cerca de 90% de la transmisión de la luz en longitudes de onda de 360 nm en botellas PET con 0.008% de Tinuvin 326 cuando en comparadas con envases sin absorbente.

Estabilidad de Aceite de Soya Durante La Maduración

En la Tabla III puede ser observado los resultados obtenidos para los parámetros relacionados con la calidad del aceite de soya envasado en botellas PET y el efecto de la

adición de diferentes concentraciones del absorbente UV durante los 6 meses de almacenaje.

En relación al índice de peróxido fue observado que después de 6 meses de nivel de abastecimiento todos los tratamientos habían tenido cuidado con las especificaciones de la Portaria N° 795/1993 (Brasil, 1993) y de la Anvisa que especifica un valor menor que 2.5 meq/kg, pero que los degustadores habían detectado alteraciones del olor y del sabor con valores abajo de los establecidos. El análisis de la variación de los resultados indicó que no tenía diferencia significativa durante el período de almacenamiento entre los aceites de soja envasados en PET en las concentraciones de Tinuvin 234 utilizadas (0%, 0.12% y 0.22%). Como se observa en la Tabla III, el índice de peróxido, después de seis meses de almacenamiento, presento valores menores a 2.5 en todos los tratamientos, así mismo, los resultados obtenidos para los diferentes tratamientos no presentaron diferencia significativa ($p < 0,0001$).

El análisis de regresión indicó que el índice de peróxido tiene una variación lineal (IP 0% = $1.5606 + 0.0044$ días, $r^2 = 0.6764$; IP 0.12% = $1.5933 + 0.0038$ días, $r^2 = 0.6679$; IP 0.22% = $1.5993 + 0.0036$ días, $r^2 = 0.6155$) altamente significativa ($p < 0.0001$) durante el período de almacenamiento, siendo los coeficientes de corrección lineal (r) de 0.82; 0.82 y 0.78, para los tratamientos 1, 2 e 3 respectivamente. A través del análisis de contraste entre los tratamientos estudiados fue posible concluir que no existe diferencia significativa para el índice de peróxido durante el almacenamiento ($p < 0.0001$ e $r^2 = 0.99$). Andersson & Lingnert (1999) trabajando con aceite de cártamo, observaron un aumento lineal del índice de peróxido durante 42 días de almacenamiento. Tawfik & Hubaert (1999) también constataron un aumento significativo del índice de peróxido durante el almacenamiento de aceite de oliva envasado en PET. Espinoza-Atencia (1995) en un estudio sobre el

comportamiento del aceite de maíz envasado en PET con diferentes concentraciones de Tinuvin 326, se verifico que la adición del absorbente en niveles permitidos ($<0.5\%$), no disminuyo significativamente ($p<0.05$) el índice de peróxido, cuando es comparado con el aceite sin absorbente UV. Pascall et al. (1995) la acción del Tinuvin 326 sobre la oxidación del aceite de soya en botellas PET a 21°C . Observaron diferencia significativa ($p<0.01$) entre los índices de peróxido.

La oxidación de los lípidos, también puede ser evaluada por las alteraciones en los dobles enlaces y por la formación de hidroperóxidos, los cuales dan origen a los compuestos conjugados que absorben radiación a 232-234nm (dienos conjugados), o a 268-270 nm (trienos conjugados) y que son cuantificados a través de la análisis denominada coeficiente de extinción específica (Gray, 1978).

En la Tabla III se puede observar la evolución de la extinción específica a 232 e 270 nm durante los seis meses de almacenamiento. Los resultados muestran un aumento lineal significativo ($p<0.0001$ e $r= 0.93$; 0.87 e 0.90 e $r= 0.94$; 0.90 e 0.93 para dienos y trienos en los tratamientos 1, 2 e 3 respectivamente).

De acuerdo con análisis del contraste para coeficiente de extinción, fue observado que no tenía diferencia significativa ($p < 0.0001$, $r = 0.99$) durante la época del almacenaje para los tres tratamientos estudiados tale como a coeficiente de extinción a 232 cuánto para 270 nm.

El efecto de la radiación luminosa sobre los dienos conjugados en aceite de soya envasado en PET fue estudiado por Espinoza-Atencia (1995), que observo un aumento de dienos conjugados con el aumento de la emisión de luz. De acuerdo con el ST. ANGELO et al., (1975) el método de dienos conjugados se puede utilizar como indicadores de la autooxidación de lípidos, solamente o en combinación con el índice del peróxido.

Con relación a los resultados obtenidos para ácidos grasos libres (Tabla III), se observa que a los 6 meses de almacenamiento, los aceites de todos los tratamientos cumplen con lo especificado por la Anvisa ($<0.3\%$) (Brasil, 1999b).

Observando los datos obtenidos, se observa un aumento lineal significativo en el contenido de ácidos grasos libres para todos los tratamientos durante el almacenamiento ($p < 0.0001$ e $r^2 = 0.99$). Estos resultados están de acuerdo con los obtenidos por Fujisaki et al. (2000), que observaron un aumento lineal del índice de acidez en el aceite de cártamo durante el almacenamiento de aceites con diferentes concentraciones de oxígeno (2, 4, 10 e 20%). Tomando en cuenta el análisis de varianza y de contraste realizado para los 3 tratamientos estudiados, los porcentajes de ácidos grasos libres no aumentaron significativamente durante el período de almacenamiento de 6 meses.

Análisis Sensorial

En la Tabla III son mostradas las medias de las notas sensoriales dadas por los nueve degustadores. El análisis de los datos (Anova) indica que no existió diferencia significativa entre los tratamientos, en el transcurrir del tiempo de almacenamiento. Las ecuaciones de regresión y los coeficientes lineales de cada tratamiento fueron los siguientes:

Nota Sensorial 0% = $9.3508 - 0.0237 \times \text{días}$, $r = 0.9831$; Nota Sensorial 0.12% = $9.5119 - 0.0245 \times \text{días}$, $r = 0.9795$; Nota Sensorial 0.22% = $9.5340 - 0.0240 \times \text{días}$, $r = 0.9796$.

De acuerdo con los resultados obtenidos fue observada una reducción en las notas sensoriales durante el almacenamiento en todos los tratamientos. Aunque en general, las mayores notas fueron observadas en el aceite con la mayor concentración de Tinuvin 234, la diferencia para con los otros tratamientos no fue significativa.

El análisis de regresión lineal indica una reducción lineal altamente significativa ($p < 0.0001$) de las nota sensoriales durante el almacenamiento en todos los tratamientos evaluados ($r^2 = 0.98$). El análisis de contraste muestra que no existe diferencia significativa a nivel de $p < 0.0001$ entre las concentraciones del absorbente UV utilizadas, en lo que respecta a las notas sensoriales.

De acuerdo con la especificación de calidad para el análisis sensorial, la nota seis es la menor nota aceptable para el aceite de buena calidad durante la vida útil del producto. Así como, los aceites pueden ser considerados fuera de patrón a partir de 156 días (5 meses) de fabricación, así mismo que los parámetros físico-químicos de calidad no tuvieran alteraciones significativas.

Arruda (2002), trabajando con aceite de soya envasado en PET con diferentes concentraciones de oxígeno en el espacio libre, observo que la nota sensorial disminuye linealmente durante el almacenamiento y que los degustadores son capaces de detectar olores y sabores extraños en el aceite mucho antes de que las determinaciones de calidad físico-químicas muestren cambios significativos. Azeredo (2003), en un estudio realizado con aceite de soya envasado en PET, observo que un aumento en la concentración de Tinuvin 234 de 0.05 para 0.15% no aumento significativamente la nota sensorial del aceite.

Correlación entre las determinaciones Físico-químicas y sensoriales

En la Tabla IV se muestra la matriz de correlación lineal entre las determinaciones físico-químicas de calidad y la evaluación sensorial, durante el almacenamiento del aceite de soya envasado en botellas PET fabricadas con diferentes concentraciones de Tinuvin 234 (0%, 0.12% e 0.22%).

Existe una correlación negativa altamente significativa ($p < 0.0001$) entre la evaluación sensorial y las determinaciones físico-químicas de calidad. La extinción específica en ambas longitudes de onda 232 y 270 nm y para el contenido de ácidos grasos libres fue la determinación que presentó la mayor correlación con la evaluación sensorial ($r = -0.909$; -0.935 e 0.972 respectivamente). El coeficiente de correlación obtenido para el índice de peróxido ($r = 0.816$) fueron inferiores más considerados altos.

El índice de peróxido presentó una correlación positiva altamente significativa ($p < 0.001$) para extinción específica de acidez. White (1995), observó una alta correlación entre el índice de peróxido y la extinción específica en aceites. Espinoza-Atencia (1995), en su estudio con aceite de soya envasado en PET, encontró coeficientes de correlación con las notas sensoriales de -0.99 y 0.99 para la extinción específica a 232 nm e índice de peróxido, respectivamente. Warner & Nelsen (1996), Arruda (2002) y Azeredo (2003) también encontraron altas correlaciones (0.98) entre el índice de peróxido y la evaluación sensorial, pero Hilst (1999) y Azeredo (2001), reportan una baja correlación entre el coeficiente de extinción específica y el análisis sensorial en aceite de soya envasado en PET.

LIU Y ESCRIBEN, (1992), habían estudiado la estabilidad del aceite de la canola y de la soya con calor y fritura y la habían evidenciado que los dienos conjugados de aceites calientes habían presentado la alta correlación con el contenido inicial de ácido graso libre con la evaluación sensorial. WANASUNDARA (1995) había encontrado una correlación excelente entre el índice de peróxido y los dienos conjugados en el aceite de la soja ($r = 0.989$) y en el aceite de la canola ($r = 0.997$) a $65\text{ }^{\circ}\text{C}$ sometido y sin luz.

CONCLUSIONES

La utilización de botella de PET con adición de 0.12 y 0.22 % del absorbente ultravioleta Tinuvin 234 no se mostró eficiente en retardar la deterioración o aumentar la vida útil del aceite refinado de soya, cuando fueran almacenadas a la luz fluorescente y temperatura ambiente y comparadas con botellas sin absorbente.

La evaluación sensorial, durante el almacenamiento del aceite de soya envasado en botellas PET, mostró ser más eficiente en detectar los cambios en la calidad y definir su vida útil que las determinaciones físico-químicas.

AGRADECIMIENTOS

Los autores agradecen a ADM do Brasil, Unidad Campo Grande – MS – Brasil, por las materias primas y el apoyo en la realización de esta investigación, a Petropar Embalagens S/A y a los miembros del panel sensorial por su valiosa colaboración.

REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- Alves, R. M. V; Oliveira L. M. Coltro, L. et al., (1998) *Ensaio para avaliação de embalagens plásticas rígidas*. CETEA/ITAL: Campinas, 224p.
- Andersson, K. & Lingnert, H. (1999) Kinetic Studies of Oxygen Dependence During Initial Lipid Oxidation in Rapeseed Oil. *Journal of Food Science*, v. 64, n. 2, p. 262-266.
- AOCS (2000) *Official Methods and Recommended Practices of the American Oil Chemists Society*. Washington.
- Arruda, Carmem Silvia. (2002) *Efeito da Concentração de Oxigênio na Estabilidade Oxidativa do Óleo de Soja em Garrafas PET (Polietileno Tereftalato)*. Campo Grande,.

Dissertação (Mestre em Química) – Centro de Ciências Exatas e Tecnologia, Universidade Federal de Mato Grosso do Sul, 111p.

Associação Brasileira de Normas Técnicas – ABNT. (1993) NBR 12806. Análise sensorial de alimentos e bebidas. São Paulo: ABNT.

Azeredo, H. M. C. de. (2001) *Maximização da Estabilidade Oxidativa de Óleo de Soja Acondicionado em Garrafas Plásticas*. Campinas, Tese (Doutor em Engenharia de Alimentos) – Faculdade de Engenharia de Alimentos. 130 p.

Azeredo, H. M. C. de. (2003) The Efficiency of TBHQ, b-carotene, Citric Acid, and Tinuvin 234 on the Sensory Stability of Soybean Oil Packaged in PET Bottles. *Journal of Food Science*, v. 68, n. 1, p. 302-305.

Bradley, G.; Min, D. B. (1992) Singlet Oxygen Oxidation of Foods. *Critical Reviews in Food Science and Nutrition*, v. 31, n. 3, p. 211-236.

Brasil. Ministério da Agricultura, do Abastecimento e da Reforma Agrária. (1993) Portaria nº 795, de 15/12/93. *Características físico-químicas de óleo de soja*. Brasília.

Brasil. Agência Nacional de Vigilância Sanitária – Ministério da Saúde. (1999(a)). Resolução nº 105, de 19 de Maio de 1999. *Disposições gerais para embalagens e equipamentos plásticos em contato com alimentos*. Brasília: Diário Oficial da União, Anexo 3.

Brasil. Agência Nacional de Vigilância Sanitária – Ministério da Saúde. (1999(b)). Resolução nº 482, de 23 de setembro de 1999. *Regulamento técnico para fixação de identidade e qualidade de óleos e gorduras vegetais*. Brasília: Diário Oficial da União. Anexo 7.

Coltro, L. et al. (2003). Evaluation of a UV Absorber Added to PET Bottles for Edible Oil Packaging. *Packaging Technology and Science*, v. 16, p. 15-20.

Datamark. Disponível em <<http://www.datamark.com.br>>. Acesso em 10 de fevereiro 2004.

Espinoza-Atencia, E. (1995). *Fotoxidação de óleos de Soja e de milho acondicionados em embalagens plásticas*. Campinas, Tese (Doutor em Tecnologia de Alimentos) – Faculdade de Engenharia de Alimentos. UNICAMP, Campinas, Brasil. 150p.

FRANKEL, E.N. (1985) Chemistry of autoxidation: mechanism, products and flavor significance. In: MIN, D.B.; SMOUSE, T.H. (Eds.). *Flavor chemistry of fats and oils*. American Oil Chemists' Society, p.1-37.

Gray, J. I. (1978) Measurement of lipid oxidation: a review. *Journal of the American Oil Chemists' Society*, Champaign, v. 55, n. 6, p. 539-546.

Gray, J.I. (1981) Measurement of lipid oxidation. *Journal of the American Oil Chemists' Society*, v.55, p.539.

Gray, J. I. (1985) Simple chemical and physycal methods for measuring flavor quality of fats and oils. In: MIN, D.B.; SMOUSE, T.H. (Eds.) *Flavor chemistry of fats and oils*. American Oil Chemists' Society, p. 223-239.

Gugumus, F. (1987) Light stabilizers for thermoplastics. In: GACHTER, R; MULLER, H. (Eds.). *Plastics additives handbook*. Munich: Hanser Publishers, p. 97-192.

Gupta, M.K. Oil Quality Improvement Through Processing. In: O'Brien, R. D.; FARR, W. E.; WAN, P. J. (Eds). (2000) *Introduction to Fats and Oils Technology*. 2 ed. American Oil Chemists' Society. p. 371-382.

Hamilton, R. J. (1983) The Chemistry of Rancidity in Foods. In: ALLEN, J. C.; HAMILTON, R. J. (Eds.) *Rancidity in Foods*. Essex: Applied Science Publishers Ltda., p. 1-20.

Hamilton, R.J.; et al., (1997) Chemistry of free radicals in lipids. *Food Chemistry*, v. 60. n. 2, p. 193-199.

Hartman, L.; Lago, R.C.A. (1973) Rapid preparation of fatty acid methyl esters from lipids. *Laboratory Practice*, v. 22, n. 8, p. 475-476.

Hilst, M. A. S. (1999) *Avaliação da Estabilidade de óleo de Soja acondicionado em latas e na embalagem Tetra Brik*. Campinas, 101p. Dissertação Mestre em Tecnologia de Alimentos – Faculdade de Engenharia de Alimentos, Universidade Estadual de Campinas.

Liu, H. R.; Write, P. J. (1992) High-temperature stability of soybean oils with altered fatty acid compositions. *Journal of the American Oil Chemists' Society*, v. 69, n. 6, p. 533-537.

Meilgaard, M., Civille G. V.; Carr, B. T. (1987) *Sensory evaluation techniques*. 2 ed. Boca Raton Florida: CRC Press. 281 p.

Min, D. B. & Wen, J. (1983) Effects of Citric Acid and Iron Levels on the Flavor Quality of Oil. *Journal of Food Science*, v. 48, p. 791-864.

Mistry, B. S.; Min, D. B. (1987) Effects of fatty acids on the oxidative stability of soybean oil. *Journal Food Science*, Chicago, v. 52, p. 831-832.

Mistry, B. S.; Min, D. B. (1992) Oxidized flavor compounds in edible oils. In: Charalambous, G. (Ed.) *Off-flavors in food and beverages*. Elsevier Science Publishers, p. 171-209.

Nawar, W. (1985) Lipids. In: FENNEMA, O. R. (Ed.). *Food Chemistry*. New York, Marcel Dekker Inc. p. 139-244.

Pascall et al (1995) Decreasing lipid oxidation in soybean oil by a UV absorber in the packaging material. *Journal of Food Science*, v. 60. n. 5, p. 1116-1119.

Pereira, D.A. et al. (1991) Study of twenty principal soybean varieties cultivated in Brazil with respect to quantity and quality of oil. *Proceedings/Anais International Meeting on Fats and Oils Technology – Symposium and Exhibition*. Universidade Estadual de Campinas, p.147-149.

SAS versão 8.0. Institute Inc, Cary: USA, 2000.

Sattar, A.; Deman, J. M.; Alexander, J. C. (1976) Stability of Edible Oils and Fats to Fluorescent Light Irradiation. *Journal of the American Oil Chemists' Society*, v. 53, July, p. 473-477.

Scully, A. D.; Ghiggino, K. P. (1995) Ultrafast processes in photoirradiated polymers and polymer additives. In: Allen, N. S. et al. (Eds.) *Current trends in polymer photochemistry*. New York: Ellis Horwood, p. 219-237.

Sherwin, E.R. , (1978) Oxidation and antioxidants in fat and oil processing. *Journal of the American Oil Chemists' Society*, v. 55, n. 11, p. 809-815.

St. Angelo, A. J.; Ory, R. L.; Brown, L. E. (1975) Comparison of methods for determining peroxidation in processed whole peanut products. *Journal of the American Oil Chemists' Society*, v. 52, n. 2, p.34.

Tawfik, M. S.; Huyghebaert, A. (1999) Interaction of packaging materials and vegetable oils: oil stability. *Food Chemistry*, v. 64, p. 451-459.

Wanasundara, U.N.; Shahidi, F.; Jablonski, C. R. (1995) Comparison of standard and NMR methodologies for assessment of oxidative stability of canola and soybean oils. *Food Chemistry*, v. 52, n. 3, p. 249-253.

Warner, K.; Nelsen, T. (1996) Aocs Collaborative Study on Sensory and Volatile Compound Analyses of Vegetable Oils. *Journal of the American Oil Chemists' Society*, v. 73, n. 2, p157-166.

White, P. J. (1995) Conjugated diene, anisidine value, and carbonyl value analyses. In: Warner, K. W.; Eskin, N. A. M, (Eds). *Methods to assess quality and stability of oils and fat-containing foods*. Champain: American Oil Chemists' Society. p. 159-178.

White, P. M. (2000) Flavor Quality of Fats and Oils. In: O'Brien, R. D.; FARR, W. E.; Wan, P. J. (Eds). *Introduction to Fats and Oils Technology*. 2 ed. American Oil Chemists' Society. p. 341-370.

Wong, D.W.S. (1989) *Mechanism and theory in food chemistry*. New York: Van Nostrand Reinhold.

Tabla I. Atributos sensoriales del aceite de soya refinado a 45°C en relación al sabor y olor.

<i>Nota</i>	<i>Descripción</i>	<i>Definición</i>
9.0	Aceite bueno, excelente, fluido y neutro	Sensación leve en la boca, provocada por el aceite durante la degustación con característica bien suave del producto
8.0	Amantequillado y/o dulce	Recuerda castañas, nueces, mantequilla buena, gusto dulce en la boca.
7.0	Afrijolado	Granos de soya, habas cocinadas y crudas
6.0	Herbáceo o gramíneo	Olor de hierba mate, pasto recién cortado, “verde”, ácido y picante.
5.0	Oxidado	Aceite reutilizado, olor de palomitas de maíz, óxido, lata, rancio, fritura suave.
4.0	Pintura	Recuerda olor de tinta, o fritura no muy intensa, rancidez
3.0	Pescado	Recuerda pescado, fritura intensa, residuo intenso de grasa

Tabla II – Características físico-químicas del aceite de soya.

<i>Parámetros</i>	<i>Valor</i>
Ácidos grasos libres (% ácido oleico)	0.02 %
Concentración de Clorofila (ppb)	32
Color Lovibond (celda 5 ¼")	7.0A/0.7R*
Extinción Específica (232nm)	1.81
Índice de Yodo (Wijs)	126.4
Índice de Peróxido meq/kg	0.67
Materia Insaponificable (%)	0.015
Punto de Humo (°C)	240
Jabones (ppm)	0
Humedad (5)	0.01
Metales (ppm)	
Ca	<0.17
Na	<0.13
Mg	0.04
Cu	< 0.02
Ni	< 0.07
Fe	< 0.02
P	1.14
Ácidos grasos (%)	
Palmítico C16:0	11.27
Esteárico C18:0	3.53
Oleico C18:1 cis 9	22.39
Oleico C18:1 cis 11	1.50
Linoleico C18:2 trans 9,12	0.98
Linoleico C18:2 cis 9,12	52.59
Linolenico C18:3 trans 9,12,15	1.32
Linolenico C18:3 cis 9,12,15	5.06
Araquidico C20:0	0.42
Saturados	15.92
Mono-insaturados	24.13
Poli-insaturados	59.95

*A = Amarillo; R = rojo.

Tabla III. Evolución de los parámetros de calidad del aceite de soya durante el almacenaje en botellas PET adicionadas con absorbente UV Tinuvin 234 de 0%; 0.12% y 0.22% (T1, T2 e T3 respectivamente)*

<i>Tiempo (días)</i>	<i>Índice Peróxido (IP)</i>			<i>Extinción específica 232 nm</i>			<i>Extinción específica 270 nm</i>			<i>Ácidos grasos libres (AGL)</i>			<i>Nota sensorial</i>		
	T1	T2	T3	T1	T2	T3	T1	T2	T3	T1	T2	T3	T1	T2	T3
30	1.70	1.76	1.65	1.82	1.82	1.81	1.22	1.20	1.19	0.03	0.04	0.04	8.81	9.00	8.94
44	1.98	2.08	1.90	1.94	1.97	1.88	1.25	1.25	1.20	0.04	0.04	0.04	8.56	8.61	8.78
58	1.76	1.72	1.89	2.01	1.99	1.91	1.26	1.21	1.20	0.05	0.06	0.05	8.39	8.56	8.44
72	1.79	1.72	1.83	2.03	2.01	2.00	1.28	1.23	1.21	0.06	0.06	0.06	7.92	7.89	7.94
86	1.70	1.77	1.67	2.09	2.03	2.01	1.29	1.28	1.27	0.07	0.07	0.07	7.58	7.86	7.64
100	2.00	1.91	2.20	2.10	2.05	2.02	1.30	1.29	1.27	0.08	0.07	0.08	7.39	7.50	7.53
114	2.22	1.98	1.86	2.15	2.06	2.02	1.31	1.30	1.30	0.09	0.09	0.10	6.72	6.81	7.17
128	2.25	2.05	2.06	2.17	2.07	2.07	1.36	1.32	1.31	0.10	0.10	0.10	6.69	6.78	7.08
142	1.93	2.06	2.04	2.18	2.08	2.08	1.38	1.32	1.32	0.11	0.11	0.12	6.64	6.72	6.94
156	2.18	2.20	2.09	2.22	2.10	2.08	1.41	1.37	1.35	0.12	0.12	0.12	5.53	5.69	5.59
170	2.44	2.37	2.42	2.35	2.31	2.31	1.49	1.48	1.44	0.13	0.13	0.13	5.09	5.16	5.28
177	2.40	2.34	2.22	2.54	2.46	2.43	1.55	1.54	1.50	0.13	0.13	0.13	5.06	4.91	5.03

* Resultados = Media dos repeticiones.

Tabla IV. Matriz de correlación lineal para las determinaciones físico-químicas y la evaluación sensorial.

	<i>Peróxido</i>	<i>Nota sensorial</i>	<i>AGL</i>	<i>Extinción específica a 232nm</i>	<i>Extinción específica a 270nm</i>
Índice de Peróxido	1,000				
Nota sensorial	-0.816	1,000			
Ácidos grasos libres (AGL)	0.788	-0.972	1,000		
Extinción específica a 232nm	0.791	-0.909	0.856	1,000	
Extinción específica a 270nm	0.825	-0.935	0.889	0.964	1,000

Figura 1. Transmisión de la luz en botellas PET con 0. 0.12 y 0.22% de absorbente UV
Tinuvin 234.

